

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA

# Expansão Perturbativa em Torno do Limite Atômico para Sistemas Kondo e de Valência Intermediária.<sup>‡</sup>

Leonardo Gregory Brunnet

Tese realizada sob a orientação dos Profs. José Roberto Iglesias e Rejane Maria Ribeiro-Teixeira, apresentada ao Instituto de Física da UFRGS em preenchimento final dos requisitos para a obtenção do grau de Doutor em Ciências.

Porto Alegre

1991

---

<sup>‡</sup>Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

It was a large room ,  
Full of people, all kinds,  
And they were all right at the same building  
More or less at the same time,  
And they were all free,  
And they were all asking themselves the same question,  
What is behind that curtain ?

Laurie Anderson

À Sandra, ao Beto e à Natália.

## AGRADECIMENTOS

- A J. Roberto Iglesias pela orientação .
- A Rejane M. Ribeiro-Teixeira pela co-orientação .
- A Miguel A. Gusmão pelas inúmeras idéias sugeridas e discussões esclarecedoras.
- A M. E. Foglio pelos ensinamentos na técnica de funções de Green a temperatura finita e sugestões na aproximação ao problema.
- A B. Coqblin pelas discussões e sugestões no cálculo da susceptibilidade.
- A C. Lacroix pelas discussões e sugestões no cálculo da susceptibilidade estática e do calor específico.
- A Rudi Gaelzer por me introduzir ao Latex.
- A Sergio Ribeiro-Teixeira (Durão ) pelo desenho dos diagramas.
- A Maria Cecília do Amaral pelas letras nos diagramas.

## RESUMO

Neste trabalho estudamos as propriedades eletrônicas de sistemas compostos de certos elementos de terras raras. Estes sistemas apresentam propriedades físicas anômalas em decorrência da interação entre os elétrons  $4f$  e os elétrons de condução. Eles são conhecidos como sistemas de valência intermediária, sistemas Kondo, ou, quando a baixas temperaturas apresentam massas efetivas eletrônicas muito grandes, como sistemas de férmions pesados. O hamiltoniano modelo para a descrição teórica desses sistemas é o Hamiltoniano Periódico de Anderson. Nossa abordagem ao problema é de tratar perturbativamente a energia cinética dos elétrons de condução no hamiltoniano modelo pelo uso de funções de Green em uma aproximação que desacopla médias de operadores em um dado sítio em produtos de médias de pares de operadores neste sítio. Utilizando esta técnica calculamos a densidade de estados eletrônica, a susceptibilidade estática magnética e o calor específico eletrônico. Os resultados concordam qualitativamente com os experimentos em sistemas de  $Ce$ .

## ABSTRACT

In this work we study the electronic properties of systems composed of certain rare-earth elements. These systems present anomalous physical properties due to the interaction between the  $4f$ -electrons and the conduction electrons. They are known as intermediate valence systems, Kondo systems, or heavy-fermion systems, in the case of large electronic effective masses at low temperatures. The model Hamiltonian used in the theoretical description of these systems is the Periodic Anderson Hamiltonian. Our approach to the problem consists in treating perturbatively the kinetic energy of the conduction electrons in the model Hamiltonian. This is done through the use of Green's functions in an approximation that decouples single site operator averages in products of operator pair averages. With this technique we calculate the electronic density of states, the static magnetic susceptibility and the electronic specific heat. The results agree qualitatively with experiments in  $Ce$  systems.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Sistemas de Terras Raras</b>	<b>5</b>
2.1	Terras Raras Normais e Anômalos . . . . .	5
2.2	Efeito Kondo e Terras Raras . . . . .	9
2.3	Férmions Pesados . . . . .	15
2.4	Valência Mista e Terras Raras . . . . .	16
<b>3</b>	<b>Modelos Teóricos para Redes de Terras-Raras e Actinídeos</b>	<b>22</b>
3.1	Sistemas de Valência Intermediária . . . . .	22
3.2	Sistemas Kondo . . . . .	25
<b>4</b>	<b>Hamiltoniano Modelo, Abordagem e Solução Atômica</b>	<b>32</b>
4.1	Hamiltoniano Modelo . . . . .	32
4.2	Abordagem . . . . .	34
4.3	Função de Green Local - Representação Espectral . . . . .	43
4.4	Auto-valores e Auto-vetores do Hamiltoniano Atômico . . . . .	45
4.5	Cálculo da Função de Green Completa . . . . .	48
4.6	Cálculo de Médias Sobre um Sítio . . . . .	50
<b>5</b>	<b>Densidade de Estados, Susceptibilidade e Calor Específico</b>	<b>54</b>
5.1	Densidade de Estados . . . . .	54
5.2	Susceptibilidade Magnética Estática . . . . .	66

5.3 Calor Específico . . . . .	78
<b>6 Conclusões</b>	<b>86</b>
A Susceptibilidades Estática e Dinâmica Atômicas	91
B Método Alternativo de Cálculo da Susceptibilidade Estática	94

# Capítulo 1

## Introdução

O estudo dos elementos terras-raras iniciou aproximadamente em 1950 com o desenvolvimento de tecnologia adequada para separar os diferentes elementos que compõem a série. A visão física inicial para descrever as propriedades magnéticas desses elementos era de tomá-los como um exemplo típico de magnetismo localizado de origem atômica devido aos elétrons  $4f$ , com momentos magnéticos dados pelas regras de Hund, cuja interação com os vizinhos era blindada pelos orbitais completos  $5s$  e  $5p$ . Sob esta ótica a interação magnética não pode ser direta como o magnetismo em metais  $3d$ , mas indireta através interação de troca  $c - f$  ( $c$  para elétrons de condução) de origem essencialmente intra-atômica, conhecida como interação RKKY. A descoberta de efeito Kondo (blindagem do momento local por uma nuvem de elétrons de condução) em compostos com terras-raras diluídas mudou essa concepção pois para explicá-lo era necessário supor uma interação  $c - f$  de troca negativa, ou seja antiferromagnética de forma a tornar instáveis os momentos locais levando-os a formar um estado fundamental singleto com os elétrons de condução.

Em torno de 1960, os exemplos típicos de sistemas Kondo diluídos eram constituídos por impurezas de átomos  $3d$  como  $Mn$  e  $Fe$  em metais nobres e era necessário utilizar concentrações da ordem de partes por milhão ( $ppm$ ) para evitar os efeitos de interação mútua. Isto é, em impurezas  $3d$  a interação mútua é muito mais forte que a interação Kondo de blindagem. Em 1970, entretanto, foram descobertos vários sistemas de terras-raras nos quais o comportamento Kondo era observado, mesmo em compostos densos. Nestes com-



postos, ao contrário do caso de metais  $3d$ , o efeito Kondo aparentemente supera a interação mútua. Nos sistemas periódicos, o estado fundamental não pode ser um estado decorrente de espalhamento, mas deve ser um estado coerente normal ou de um supercondutor, pois alguns compostos possuem estado fundamental supercondutor.

Alguns materiais mostram anomalias bastante diferentes do comportamento Kondo. Eles apresentam uma valência intermediária no sentido que os elétrons  $f$  não podem ser considerados fixos ao átomo e o número médio de elétrons localizados torna-se não inteiro, ocorrendo o mesmo com a valência. Eles são usualmente conhecidos como sistemas de valência mista ou sistemas de valência intermediária. Além dos elementos terras-raras devemos citar os compostos com actinídeos que compõe um campo em rápido desenvolvimento onde são também observados os efeitos de flutuação de valência. Apresentamos a revisão dos estudos experimentais em efeito Kondo e valência mista no capítulo 2.

Atualmente, utiliza-se uma descrição teórica única para efeito Kondo e os fenômenos de valência mista através do Hamiltoniano Periódico de Anderson. Tomando-se um conjunto adequado de parâmetros pode-se tratar o problema Kondo ou o problema de valência mista. Neste hamiltoniano a hibridização desempenha um papel central pois, no limite Kondo, ela atua no sentido de favorecer o estado singlete, como uma interação antiferromagnética efetiva e no limite de valência mista ela permite uma delocalização dos elétrons  $f$  para a banda de condução. No capítulo 3 apresentamos uma revisão do desenvolvimento teórico na área, quais os primeiros modelos e diferentes tratamentos do Hamiltoniano Periódico de Anderson.

A dificuldade em tratar o problema reside no fato de que se por um lado, na ausência de hibridização o sistema se constitui de dois subsistemas periódicos separados radicalmente diferentes (um conjunto de  $N$  spins localizados e um conjunto de elétrons de condução itinerantes), na presença da hibridização alguma combinação entre estes extremos deve ser encontrada e qualquer hibridização, por menor que seja, pode mudar completamente o quadro descrito acima. Isto significa que a hibridização, apesar de usualmente pequena, não é um bom parâmetro para uma expansão perturbativa. Uma dificuldade adicional reside

na repulsão entre elétrons  $f$  no mesmo sítio que por não ser pequena não é igualmente um bom parâmetro para expansão. Em nossa abordagem ao problema tratamos o termo de energia cinética dos elétrons de condução como perturbação, de forma que partimos de um sistema com dois níveis eletrônicos onde a hibridização e a repulsão de Coulomb são consideradas na parte não perturbada do hamiltoniano. No capítulo 4 detalhamos nossa abordagem ao hamiltoniano periódico de Anderson não degenerado pelo uso de uma técnica de funções de Green.

Os efeitos de flutuação de valência e da competição entre as interações antiferro (Kondo) e RKKY podem ser observados, na região de baixas temperaturas, através de anomalias no comportamento de grandezas físicas como a susceptibilidade magnética e o calor específico entre outras, bem como pela interpretação de dados de fotoluminescência que indicam a existência de picos na densidade de estados na vizinhança do nível de Fermi. No capítulo 5 utilizamos o método desenvolvido no capítulo 4 para calcular a densidade de estados, a susceptibilidade estática magnética e o calor específico de sistemas descritos pelo Hamiltoniano Periódico de Anderson. Ainda neste capítulo estabelecemos comparação com a experiência. As conclusões são apresentadas no capítulo 6.

## Capítulo 2

### Sistemas de Terras Raras

#### 2.1 Terras Raras Normais e Anômalos

Os elementos terras-raras estão compreendidos entre o Lantânio ( $Z=57$ ) e o Lutécio ( $Z=71$ ) na tabela periódica. Essa série de elementos é obtida preenchendo-se sucessivamente a camada eletrônica  $4f$  de zero a 14 elétrons. No átomo livre a configuração eletrônica normal dos níveis externos é  $4f^n 5d^1 6s^2$ . A camada  $4f$  tem pequena extensão radial sendo bem blindada de perturbações externas pelas camadas completas  $5s$  e  $5p$ . No metal, os elétrons  $5d$  e  $6s$  formam a banda de condução. Os elétrons  $4f$  permanecem localizados e a superposição entre orbitais  $f$  de átomos vizinhos é desprezível. Assim, um metal terra-rara normal pode ser entendido como um conjunto de  $N$  íons com configuração  $4f^n$  imersos em um mar de  $3N$  elétrons de condução [1]. À temperatura e pressão ambientes, quase todos os elementos terras-raras cristalizam em uma estrutura hexagonal compacta [2]. Os elementos da série anteriores ao Gadolínio cristalizam em estrutura hexagonal compacta dupla (dhcp). Excetuam-se o Európio, com estrutura cúbica de corpo centrado (bcc), o Samário, com uma estrutura romboédrica complexa, o Itérbio, que apresenta estrutura cúbica de face centrada (fcc) e, finalmente, o Cério que em condições normais tem estrutura cúbica de face centrada (fcc), chamada fase  $\gamma$ . Essa última fase do Ce, sob resfriamento, transforma-se sucessivamente em uma nova fase cúbica de face centrada, fase  $\alpha$ , e em uma fase hexagonal compacta dupla, fase  $\beta$ .

Um conceito útil no estudo de terras-raras é o de raio atômico. Se definirmos o raio atômico em um cristal como a metade da distância entre um átomo e seu vizinho mais próximo [3], constataremos que ele decresce quase linearmente de 1.83 Å para o Lantânio até 1.73 Å para o Lutécio, exceção feita ao Európio, com raio de 2.03 Å e ao Itérbio, com raio de 1.94 Å. O raio atômico do Cério- $\beta$  e do Cério- $\gamma$  é 1.82 Å enquanto o raio do Cério- $\alpha$  é de 1.72 Å. É a chamada ‘contração dos lantanídeos’.

Outra noção útil é a de valência, definida como o número de elétrons de condução por átomo. Na maioria dos elementos terras-raras a valência é 3 com exceção, novamente, do Európio e do Itérbio onde a valência é 2 e do Cério  $\alpha$  onde é 4. A uniformidade de estruturas cristalinas e raios atômicos nos elementos terras-raras é certamente decorrente da uniformidade de valência.

O calor específico eletrônico em um metal está diretamente associado à densidade de estados eletrônicos no nível de Fermi, isto é [4], para  $k_B T \ll E_F$ ,

$$C_{el} = \gamma T \quad (2.1)$$

sendo  $\gamma$  dado por,

$$\gamma = \frac{2\pi^2}{3} k_B^2 \rho(E_F), \quad (2.2)$$

onde  $\rho(E_F)$  é a densidade de estados no nível de Fermi,  $E_F$  a energia dos elétrons ao nível de Fermi e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

No caso de terras-raras, uma análise realizada por Lounasmaa [5] revela que o valor de  $\gamma$  para a série toda é grosseiramente da ordem de  $10 \text{ mJ/molK}^2$  que corresponde aproximadamente a uma densidade de 2 estados/eV por direção de spin [1]. As exceções são as mesmas: Európio, com  $\gamma = 5.8 \text{ mJ/molK}^2$ , Itérbio, com  $\gamma = 2.9 \text{ mJ/molK}^2$  e o Cério- $\alpha$ , com  $\gamma = 12.8 \text{ mJ/molK}^2$ .

A susceptibilidade magnética estática dos elementos terras-raras, a altas temperaturas, é paramagnética, do tipo Curie-Weiss [53], dada por  $C/(T - \theta_p)$ , onde  $\theta_p$  é a temperatura de Curie e

$$C = \frac{N\mu^2}{3k_B} \quad (2.3)$$

é a constante de Curie escrita em termos do momento magnético efetivo,

$$\mu = \mu_B g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (2.4)$$

sendo  $\mu_B$  o magneton de Bohr e  $g_J$  o fator de Landé,

$$g_J = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.5)$$

com S, L, e J dados pelas regras de Hund [4]. Com exceção do Európio ( $\mu = 7.12 \mu_B$ ), do Itérbio ( $\mu = 0$ ), do Cério- $\alpha$  ( $\mu = 0$ ) e do Cério- $\gamma$  ( $\mu = 2.51 \mu_B$ ), todos os elementos terras-raras têm valores experimentais de momento magnético muito próximo ao valor teórico (eq. 2.4) para o íon trivalente. A baixas temperaturas os metais terras-raras apresentam variados ordenamentos magnéticos. Este ordenamento resulta da concorrência entre a interação RKKY (interação indireta entre os momentos localizados pela polarização do gás de elétrons de condução) e o efeito Kondo (blindagem do momento magnético pelos elétrons de condução). Assim, a interação magnética não pode ser direta como no magnetismo em metais 3d pois os estados 4f são blindados pelos orbitais cheios 5s e 5p.

A análise dos elementos terras-raras segundo o raio atômico, o calor específico e o momento magnético permite separá-los em dois grupos:

i) Os elementos terras-raras 'normais', com três elétrons de condução e momento magnético igual ao do íon trivalente.

ii) Os elementos terras-raras 'anômalos', com valência usualmente diferente de 3 variando com pressão e temperatura. Os metais Cério, Európio e Itérbio pertencem a este grupo, além destes, compostos e ligas destes três metais, bem como de Samário, Túlio e Praseodímio apresentam comportamento anômalo. A anomalia nesses materiais decorre da ocupação eletrônica média ser não inteira, devido à flutuações dos elétrons entre estados localizados e de condução. Desta situação não usual resultam não usuais propriedades eletrônicas e magnéticas. A compreensão destes fenômenos tem requerido um grande esforço de pesquisadores teóricos e experimentais nos últimos trinta anos.

A propósito, a determinação experimental da valência de um elemento terra-rara ou de um composto, originalmente, era tomada como proporcional ao desvio do comportamento

esperado para o raio atômico, no entanto a estimativa quantitativa por esse método pode levar a erros em certos casos [6]. Atualmente, determina-se a valência de terras-raras pela análise dos dois picos, correspondentes às configurações tri ou tetra-valente, do espectro de absorção de elétrons 2p do caroço atômico [7].

Apresentamos a seguir uma revisão experimental do efeito da substituição progressiva de terras-raras em compostos.

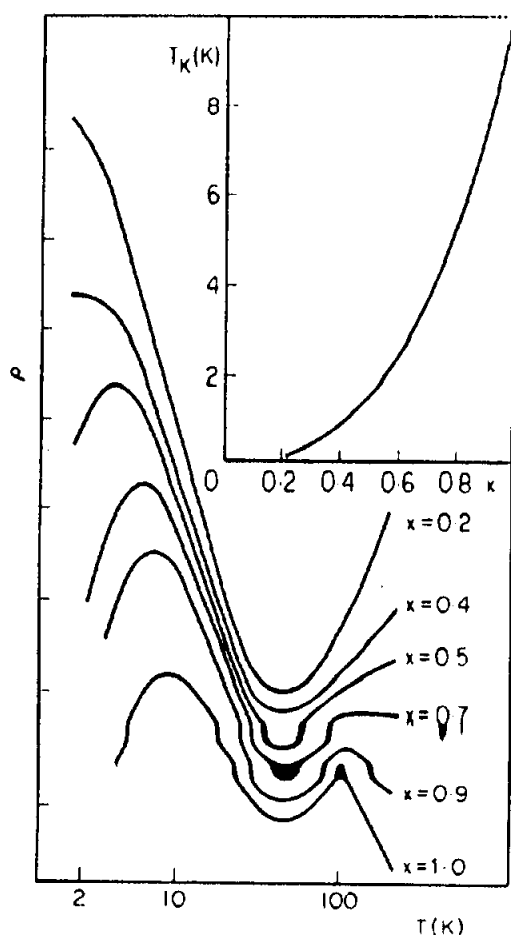


Figura 2.1: Dependência em temperatura da resistividade no  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$  para diferentes concentrações  $x$  de  $Ce$ . O inciso mostra a dependência da temperatura Kondo,  $T_K$ , com a concentração  $x$  [30].

## 2.2 Efeito Kondo e Terras Raras

O estudo do efeito de impurezas magnéticas em metais não-magnéticos iniciou em 1930 quando foi encontrado um mínimo da resistividade como função da temperatura em metais normais devido à presença de impurezas magnéticas [8]. O aumento da resistividade para temperaturas abaixo do mínimo ( $T < T_{min}$ ) é descrito por uma dependência tipo  $\ln T$  [11]. O problema da impureza foi estudado por vários autores como Kondo (1964) [10], que foi o primeiro a tratar com sucesso o problema (daí o nome efeito Kondo), Wilson (1975) [19], que utilizou pela primeira vez a técnica de grupo de renormalização para o cálculo da susceptibilidade magnética e foi resolvido exatamente por Wiegmann (1980) [13], Tsvetick (1983) [14] e Andrej (1980) [15] (veja também a revisão de Van den Berg (1964) [8] que reúne resultados anteriores ao trabalho de Kondo). Descreveremos detalhadamente os modelos para a impureza Kondo na revisão teórica apresentada no capítulo 3.

Veremos agora o efeito do aumento da concentração de impurezas em compostos de

terras-raras e metais. A figura 2.1 mostra o efeito na resistividade da substituição progressiva de *La* por *Ce* em uma amostra de  $LaCuSi_2$ . Para concentrações menores que 30% o aumento logarítmico na resistividade  $\rho(T)$  é seguido por uma saturação a baixas temperaturas, comportamento característico de impurezas isoladas. Pode-se estimar  $T_K$ , a temperatura Kondo, experimentalmente fazendo-se o gráfico da resistividade, para diferentes concentração de *Ce*, versus  $\ln(T/T_K)$ , usando  $T_K$  como parâmetro ajustável. Para  $x < 0.4$ , as curvas de  $\rho(T)$  mostram um máximo em  $T = T_{max}^{\rho}$ , sendo o valor de  $T_{max}^{\rho}$  dependente da quantidade de *Ce*. A redução da resistividade na região de temperaturas abaixo do máximo de resistividade é devida à formação de um estado coerente. Este estado surge como consequência do aumento da extensão dos estados Kondo locais formando-se uma banda estreita para  $T \rightarrow 0$  que apresenta características de líquido de Fermi, com resistividade  $\rho \sim AT^2$  para  $T \rightarrow 0$ . Este comportamento não pode ser atribuído às interações indiretas entre os orbitais *f* (RKKY), pois para temperaturas da ordem do máximo de resistividade ou abaixo não há qualquer ordem magnética (para o composto em discussão) e o máximo na susceptibilidade paramagnética (veja as figuras 2.2 e 2.3) ocorre a temperaturas abaixo do máximo da resistividade [31].

A figura 2.2 mostra a dependência com temperatura da susceptibilidade magnética de amostras policristalinas de  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$  para concentrações de *Ce* variando entre  $0.2 \leq x \leq 0.5$ . A susceptibilidade cresce à medida que a temperatura decresce até  $T = T_{max}^{\chi}$ . A curva tem um máximo acentuado em  $T_{max}^{\chi}$  decrescendo rapidamente para  $T < T_{max}^{\chi}$ . Na região  $T > T_{max}^{\chi}$  a susceptibilidade pode ser ajustada por uma lei do tipo Curie-Weiss.

Para concentrações de *Ce* variando entre  $0.6 \leq x \leq 1$ , mostradas na figura 2.3 observa-se que o aumento da concentração de íons magnéticos não aumenta a tendência na direção de uma transição magnética mas, ao contrário, causa uma transição para um “estado de spin paramagnético congelado” [31], sem qualquer ordem magnética [9]. Deve-se também mencionar que o composto obtido no limite  $x \rightarrow 1$ ,  $CeCu_2Si_2$ , não exhibe qualquer transição magnética, em vez disso, apresenta uma transição supercondutora para  $T \simeq 0.5K$ .



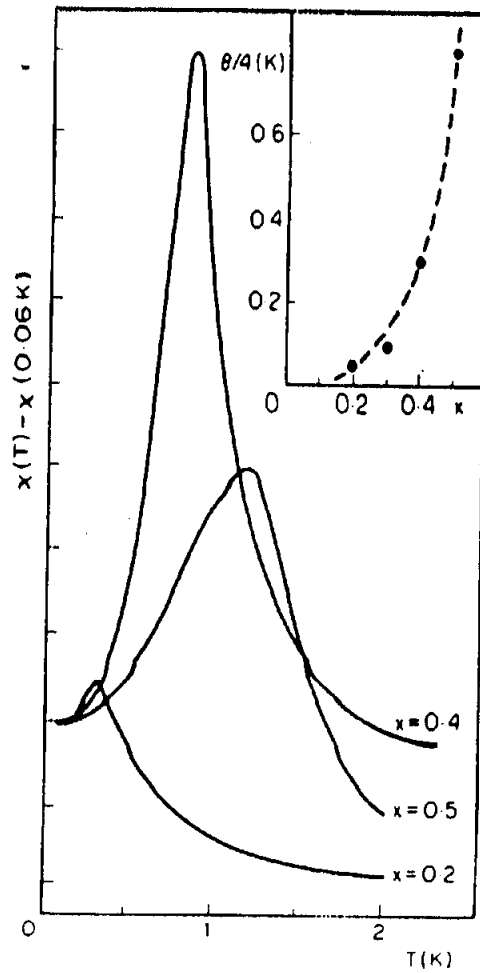


Figura 2.2: Dependência em temperatura da susceptibilidade magnética do  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$  para diferentes concentrações  $x$  de  $Ce$  [30].

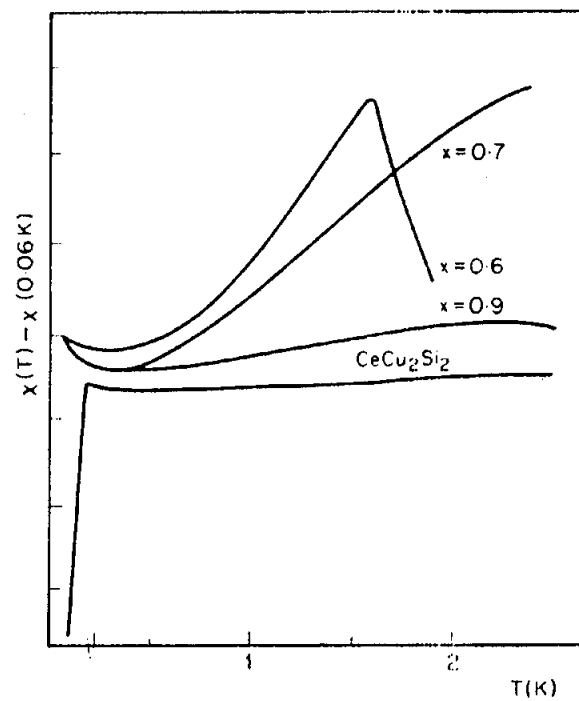


Figura 2.3: Dependência em temperatura da susceptibilidade magnética do  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$  para concentrações  $x \geq 0.6$  de  $Ce$  [30].

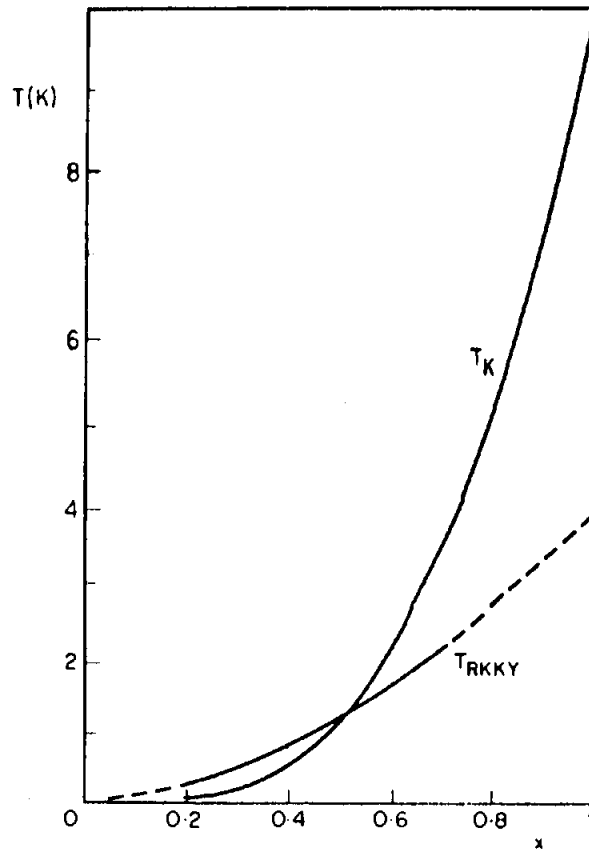


Figura 2.4: Variação das temperaturas  $T_K$  e  $T_{RKKY}$  como função da concentração de  $Ce$  em ligas do tipo  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$  [30].

No caso em que a concentração de íons magnéticos não é elevada,  $x < 0.7$ , pode-se estimar uma temperatura característica para a interação RKKY,  $(k_B)T_{RKKY}$ , usando diretamente os valores do máximo da susceptibilidade,  $T_{max}^x$ . A estimativa de  $T_{RKKY}$  (fig. 2.4), para  $x \geq 0.7$ , é uma extrapolação onde se supõe o momento magnético dos átomos de  $Ce$  independentes da concentração  $x$ , ou seja, na ausência de efeito Kondo.

Com a estimativa da variação dos dois parâmetros principais,  $T_K$  e  $T_{RKKY}$  (fig. 2.4), pode-se analisar as principais características do diagrama de fases magnético da liga  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$  (veja a figura 2.5) usando a abordagem elaborada por Doniach em seu modelo de 'colar Kondo' (Kondo necklace) [90]. Neste modelo, a transição do regime de impureza Kondo ( $x \ll 1$ ) para a rede Kondo ( $x \simeq 1$ ) ocorre quando se passa de um estado fundamental magnético,  $T_K \ll T_{RKKY}$  para um estado fundamental não magnético com  $T_K \gg T_{RKKY}$ .

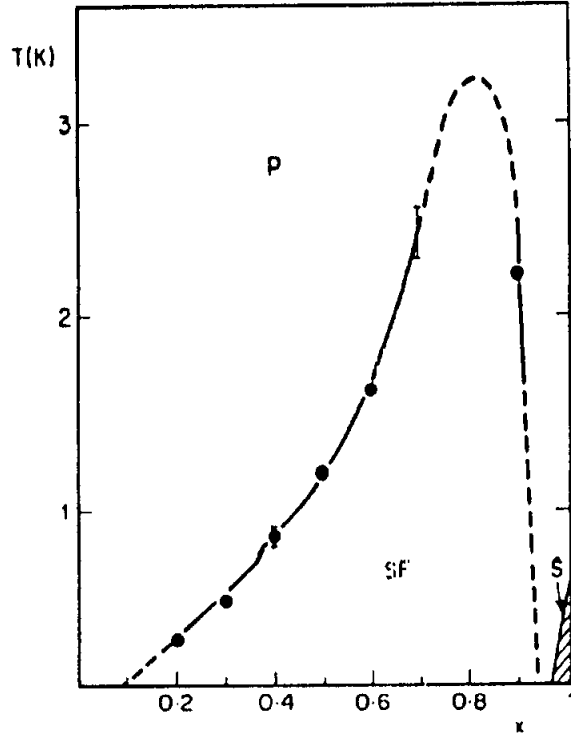


Figura 2.5: Diagrama de fases  $T$  contra  $x$  do  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$ . P é a fase paramagnética, S é a fase supercondutora e SF refere-se ao ‘estado de spin congelado’ [30].

Essas duas temperaturas características,  $T_K$  e  $T_{RKKY}$ , podem ser relacionadas ao parâmetro  $J$  de acoplamento entre elétrons de condução e momentos magnéticos locais do Hamiltoniano Kondo ( $H_K = -J\vec{S}\cdot\vec{s}$ ) [10],

$$T_K \sim T_F e^{-\frac{1}{g_1(E_F)J}} \quad (2.6)$$

e

$$T_{RKKY} = J^2 x \quad (2.7)$$

onde  $x$  é a concentração de impurezas,  $g_1(E_F)$  é a contribuição de uma impureza à densidade de estados no nível de Fermi e  $T_F$  a temperatura de Fermi.

A intersecção das curvas  $T_K(x)$  e  $T_{RKKY}(x)$  na figura 2.4, correspondendo a um valor crítico de  $J = J_c$ , pode ser explicado pelas diferentes dependências de  $T_K$  e  $T_{RKKY}$  em  $J$ . Para  $x \ll 1$  a temperatura Kondo é desprezível se comparada à  $T_{RKKY}$  que, nessa região, cresce quadraticamente. Para altas concentrações de  $Ce$  ocorre o oposto predominando a interação antiferro e um estado não magnético para  $T \rightarrow 0$ .

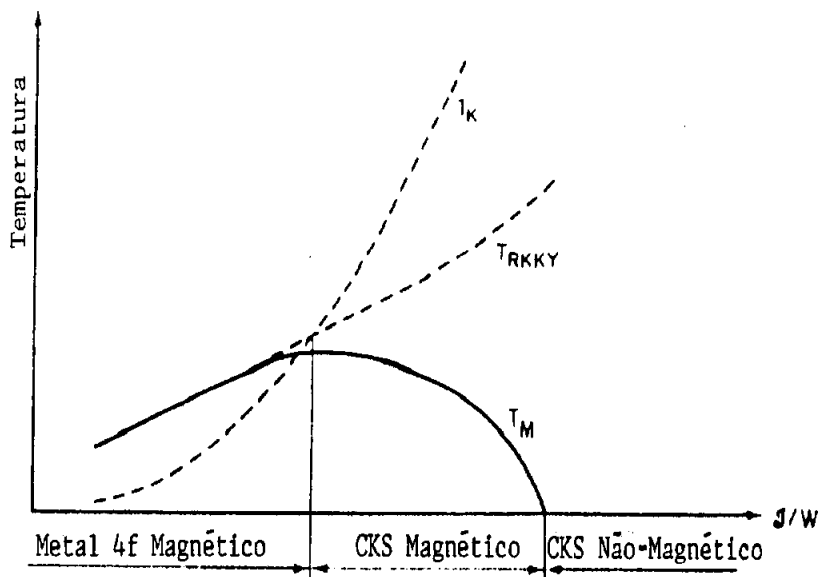


Figura 2.6: Classificação de Sistemas Kondo Concentrados pela relação entre as duas temperaturas características,  $T_K$  e  $T_{RKKY}$ ;  $T_M$  é a temperatura de transição magnética [31].

Além do  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$ , também foi estudada a dependência de propriedades magnéticas associadas à variação da constante de acoplamento  $J$  em ligas do tipo  $Ce_xLa_{1-x}In_3$ ,  $Ce_xY_{1-x}In_3$  [38] e  $Ce_xSc_{1-x}Al_2$  [39]. Nas duas últimas ligas observa-se uma redução do momento magnético do  $Ce$  associada a um aumento da constante de acoplamento  $J$ , devido ao maior volume da célula unitária do  $CeIn_3$  com relação ao  $YIn_3$  e do  $CeAl_2$  com relação ao  $ScAl_2$ . Na primeira liga,  $Ce_xLa_{1-x}In_3$ , ocorre o oposto pois o volume da célula unitária do  $CeIn_3$  é menor que o volume do  $LaIn_3$  e  $J$  diminui, propiciando um aumento no momento magnético encontrado para o íon  $Ce^{3+}$ .

Assim, a competição entre a interação  $RKKY$  e o acoplamento antiferromagnético Kondo regida pela constante de acoplamento  $J$  determina a natureza do estado fundamental das redes Kondo. Pode-se construir um diagrama (fig. 2.6) para classificar uma variedade de compostos de terras-raras e definir uma temperatura de transição magnética  $T_M$  como função da constante de acoplamento normalizada à largura de banda  $J/W$ . É interessante notar que, no caso do  $Ce_xLa_{1-x}Cu_2Si_2$ , o composto marginal  $CeCu_2Si_2$  é o “metal Kondo” ou “rede Kondo” previsto por Doniach [90] e exibe uma transição supercondutora em  $T_c = 0.5$ .

## 2.3 Férmions Pesados

Mencionaremos a seguir alguns compostos de terras-raras e actinídeos mais estudados recentemente na literatura que apresentam características anômalas em uma série de grandezas físicas. Estes compostos são hoje conhecidos como compostos de 'férmions pesados'. A baixas temperaturas eles apresentam um comportamento análogo ao de metais comuns com a diferença de terem uma massa efetiva eletrônica superior em duas ou três ordens de grandeza. São eles:  $CeCu_2Si_2$  (mencionado anteriormente),  $UBe_3$  [63],  $UPt_3$  [64],  $NpBe_{13}$  [65],  $U_2Zn_{17}$  [66],  $UCd_{11}$  [67],  $CeAl_3$  [68] e  $CeCu_6$  [69].

Todos esses compostos contêm átomos separados por mais do que 4 Å e, portanto, sem superposição significativa de orbitais  $f$ . Além disso, todos têm susceptibilidades magnéticas grandes mas finitas para  $T \rightarrow 0$  e obedecem aproximadamente uma lei do tipo Curie-Weiss entre 100 K e 300 K. O coeficiente linear do calor específico eletrônico a baixas temperaturas é superior a  $400 \text{ mJ/molK}^2$  chegando a atingir  $2000 \text{ mJ/molK}^2$  em compostos como o  $CeCu_2Si_2$  ( $\sim 0.6 \text{ K}$ ), o  $UCd_{11}$  ( $\sim 5 \text{ K}$ ) e o  $UBe_{13}$  ( $\sim 0.7 \text{ K}$ ).

Há ainda uma série de outros compostos de terras-raras e actinídeos com características semelhantes aos acima porém com massas efetivas inferiores a  $400 \text{ mJ/molK}^2$ . Entre estes podemos citar o  $USn_3$ , o  $U_2PtC_2$  e o  $YbCuAl$ . Um estudo comparativo pode ser encontrado na referência [70].

## 2.4 Valência Mista e Terras Raras

Outra classe de sólidos que abordaremos é a dos chamados compostos de Valência Mista ou de Valência Intermediária (VI) que a primeira vista parece diferir qualitativamente tanto de metais normais como de redes Kondo já que suas características são decorrentes da proximidade entre o nível  $4f$  e o de Fermi e os resultados experimentais são interpretados sob este ponto de vista. Veremos mais adiante (nos modelos teóricos) que os pontos de vista podem ser unificados.

Um estado de valência intermediária é caracterizado pela existência de duas configurações eletrônicas,  $4f^n(5d6s)^m$  e  $4f^{n-1}(5d6s)^{m+1}$ , muito próximas em energia. Essa proximidade permite transições entre os diferentes estados de valência e, portanto, permite um número médio de elétrons  $f$  não inteiro e, conseqüentemente, uma valência não inteira. Com base nas regras de Hund, isto pode ocorrer devido à tendência de completar (ou esvaziar) a camada  $4f$  no final (início) da série, como ocorre com  $Ce$ ,  $Tm$  e  $Yb$ . Revisões sobre o assunto podem ser encontradas em [33]-[35].

Entre os sistemas que apresentam valência mista é bem conhecido o comportamento do  $Ce$  ( $Ce-\gamma$ ) e seus compostos ( $CeInAu$ ,  $CeBe_{13}$ ,  $CeNi_2Ge_2$  etc). Além desses, compostos com Samário ( $SmBe_{13}$  e  $SmS$ ) são também conhecidos. A seguir, utilizando o  $Ce$  como exemplo fundamental, descreveremos as características principais desses sistemas.

O metal  $Ce$  pode assumir diversos estados eletrônicos (e cristalográficos), dependendo das condições de pressão e temperatura. Ele pode ser magnético (com ordenamento antiferromagnético), pode ser supercondutor e, além disso, é o único elemento puro que exhibe um diagrama de fases com um ponto crítico sólido-sólido (veja figura 2.7).

O diagrama de fases do  $Ce$  (veja figura 2.7) tem cinco fases sólidas: duas fases cúbicas de face centrada  $\alpha$  e  $\gamma$ , uma fase hexagonal compacta dupla  $\beta$ , uma fase  $\delta$  cúbica de corpo centrado em alta temperatura e uma fase  $\alpha'$  de alta pressão com estrutura ainda indeterminada.

O parâmetro de rede do  $Ce$  foi medido à temperatura ambiente até  $80\text{ kBar}$  de pressão por Franceschi e Olcese [37] e o raio atômico obtido (figura 2.8) decresce subitamente a

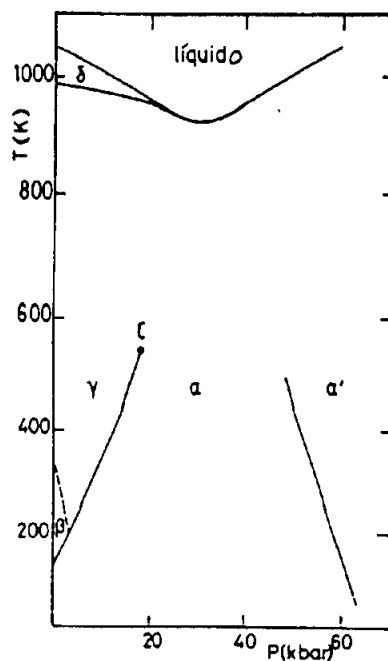


Figura 2.7: Diagrama de fases do Cério [36].

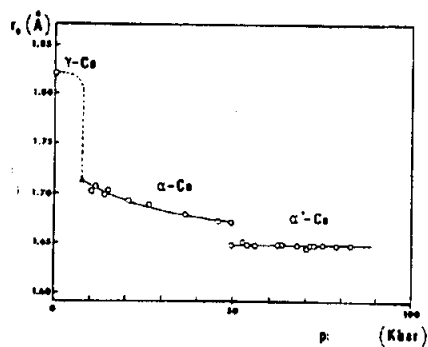


Figura 2.8: Raio atômico do Cério (em Å) como função da pressão à temperatura ambiente [37].

	(Wohleben e Röhler 1984)	(Kaindl et al. 1984)
$\gamma$ -Ce	3.03	3.05
CeInAu	3.03	
CeCu <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	3.05	
CeBe <sub>13</sub>	3.04	
CeNi <sub>2</sub> Ge <sub>2</sub>	3.07	
CeSn <sub>3</sub>	3.02	3.05
CeInAu <sub>2</sub>	3.05	
$\alpha$ -Ce (77 K)	3.2	
CeNi <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	3.2	
CePb <sub>3</sub>	3.21	
CePd <sub>3</sub>	3.23	3.12
CeRh <sub>3</sub>	3.24	3.24
CeFe <sub>7</sub>	3.30	
CeRu <sub>2</sub>	3.30	
CeCo <sub>2</sub>	3.21	
CeRh <sub>2</sub>	3.24	
CeIr <sub>2</sub>	3.21	
CeNi <sub>2</sub>	3.22	
CeNi <sub>3</sub>	3.29	
CeBe <sub>13</sub> (160 kbar)	3.39	
CeAg <sub>3</sub>		3.05
CeIn <sub>3</sub>		3.05
CeAl <sub>3</sub>		3.05

Tabela 2.1: Valência do Cério e de compostos de Cério a  $T = 300 K$ ,  $p = 0$ .

7 kBar e a 50 kBar. A mudança de raio está diretamente conectada com a mudança de valência. O raio iônico do  $Ce^{3+}$  é 1.846 Å, sendo um pouco maior que o valor correspondente ao  $Ce - \gamma$  [40]. Por outro lado a constância do raio atômico entre 50 e 80 kBar indica uma valência de 4 [1]. Se extrapolarmos linearmente a valência a partir do raio atômico obtemos uma valência de 3.06 para o  $Ce - \gamma$  e de 3.67 para o  $Ce - \alpha$  à pressão normal. No entanto, Wohleben e Röhler [41], utilizando limiar de absorção ótico ( $L_{III}$ ) mostram que a valência do  $Ce$  está limitada a  $\sim 3,25$  e que não existem compostos metálicos de Cério com valência 4. Ocorre que quando se determinou a valência acima citada, por interpolação dos raios de  $Ce^{3+}$  e  $Ce^{4+}$  superestimou-se este último em 0.09 Å resultando em um valor maior para a valência do  $Ce$ . A tabela 2.1 fornece a valência para diferentes fases do  $Ce$  e seus compostos como obtidos por Wohllenben e Röhler, bem como os dados obtidos por estudos de limiar de absorção ( $M_{IV,V}$ ), [42] que apresentam boa concordância com os primeiros.

A susceptibilidade magnética para o  $Ce - \gamma$  segue uma lei tipo Curie-Weiss com momento



magnético de  $2.52 \mu_B$  [43] ou de  $2.4 \mu_B$  [44], concordando aproximadamente com o valor teórico do momento magnético do  $Ce^{3+}$  correspondente à configuração  $4f^1$  ( $2.535 \mu_B$ ). A susceptibilidade magnética do  $Ce - \alpha$ , ao contrário, é aproximadamente constante com a temperatura. Esse aparente paramagnetismo de Pauli, indicaria a inexistência de momento magnético no  $Ce - \alpha$ . No entanto, estudos a baixa temperatura [45] mostram um aumento da susceptibilidade, que poderia ser intrínseco ao  $Ce - \alpha$ , ou devido a pequenas quantidades de  $Ce - \beta$ . A susceptibilidade do  $Ce - \beta$  segue uma lei Curie-Weiss, com momento magnético de  $2.61 \mu_B$  a altas temperaturas e o  $Ce - \beta$  ordena-se antiferromagneticamente a uma temperatura de  $13 K$ .

A resistividade elétrica do  $Ce - \alpha$  foi medida por vários autores [46]-[49]. Eles procuraram uma lei em  $T^2$  na tentativa de encontrar contribuições de origem magnética na resistividade. Presentemente pode-se concluir que não há qualquer lei em  $T^2$  ou ainda que qualquer termo em  $T^2$ , se existir, é muito pequeno. A resistividade elétrica do  $Ce - \beta$  tem um comportamento não usual, com uma queda grande abaixo de  $20 K$  e um segundo aumento no intervalo entre  $50 K$  e  $300 K$ . Se subtrairmos a resistividade residual e a contribuição de fónon [50] obteremos a curva mostrada na figura 2.9 que tem um comportamento tipicamente Kondo.

A resistividade elétrica do  $Ce - \gamma$  é semelhante à do  $Ce - \beta$  podendo exibir também comportamento Kondo. A análise, no entanto, não é tão simples, pois não existe fase pura de  $Ce - \gamma$  a baixas temperaturas. Apesar das dificuldades experimentais, parece bem aceito que  $Ce - \beta$  e  $Ce - \gamma$  podem ser considerados como os primeiros exemplos de metais que se comportam como sistemas Kondo.

O calor específico do  $Ce - \alpha$  apresenta uma constante  $\gamma = 12.8 mJ/mol.K^2$  [51]. A capacidade calorífica do  $Ce - \beta$  também foi medida, apresentando  $\gamma = 9.4 mJ/mol.K^2$  [52]. A constante do calor específico do  $Ce - \gamma$ , que não pode ser medida diretamente, foi estimada em  $\gamma = 7.5 mJ/mol.K^2$  [1].

Há também exemplos de compostos de terras-raras anômalas com particularidades interessantes como é o caso do  $SmS$  que, sob pressão, sofre uma transição metal- isolante

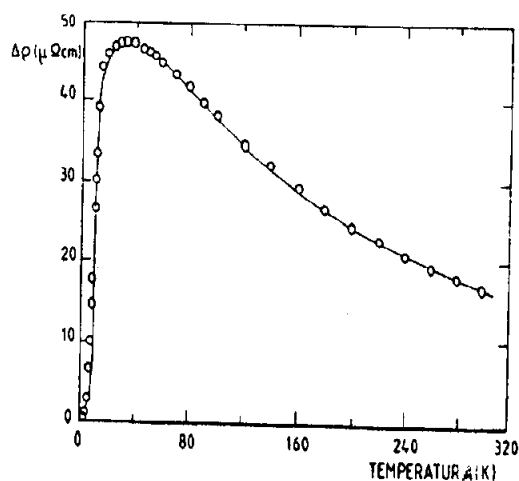


Figura 2.9: Resistividade anômala do  $Ce - \beta$ , obtida mediante subtração das resistividades de fónon e residual da observada. A linha sólida resulta de um modelo proposto por Liu e outros [50].

acompanhado de uma transição de valência. Outro caso é o  $TmSe$  que se torna semicondutor a baixas temperaturas na fase antiferromagnética [1].

À pressão normal, o  $SmS$  é um semicondutor com um pequeno gap ( $\sim 0.06 eV$ ) e com uma susceptibilidade magnética aproximadamente independente da temperatura. À pressão de  $6.5 kBar$ , este composto sofre uma transição de primeira ordem de semicondutor para metal, sem alteração na estrutura cristalográfica [53], [54]. Medidas de parâmetro de rede apontam um número de elétrons de condução igual a 0.77 enquanto o número de elétrons  $4f$  decresce de 6 para 5.23. Há uma redução do volume atômico de 16% [54]. Entre 7.5 e 12  $kBar$  a susceptibilidade magnética é caracterizada por um paramagnetismo de Pauli com uma susceptibilidade elevada de  $3 \cdot 10^{-3} emu/mol$  [53].

A resistividade a 10 e 20  $kBar$  é aproximadamente igual a  $200 \mu\Omega.cm$  desde a temperatura ambiente até aproximadamente 50  $K$  e após cresce rapidamente para temperaturas menores. Este comportamento físico do  $SmS$  deu origem a modelos que atribuem a transição induzida por pressão à passagem do nível  $4f$  de baixo para cima do nível de Fermi [55], [56] e [57].

Tanto o  $SmS$  [59] quanto o  $SmB_6$  [60] foram estudados por fotoemissão de raios-X. Observa-se que as duas frequências correspondentes às configurações  $Sm^{2+}(4f^6)$  e  $Sm^{3+}(4f^5)$  estão presentes no espectro de fotoemissão. A interpretação dos dados de

fotoemissão sempre foi controvertida, sendo a observação de duas linhas geralmente interpretada como prova do modelo de Hirst [57], que entende o fenômeno de valência mista como devido à flutuação temporal entre duas configurações .

O composto TmSe é um caso interessante entre os compostos de valência intermediária pois apresenta ordenamento antiferromagnético e resistividade típica de semicondutor a baixas temperaturas [61], [62]. A temperatura de Néel é de 3 K e a resistividade aumenta de 200  $\mu\Omega.cm$  até 1500  $\mu\Omega.cm$  quando a temperatura decresce de 273 K até 4.2 K com comportamento quase logarítimo entre 50 e 5 K. Este comportamento é atribuído a efeito Kondo [61], [62]. Do ponto de vista teórico o TmSe é também um caso singular por apresentar duas configurações iônicas magnéticas,  $Tm^{2+}$  e  $Tm^{3+}$ . Uma boa revisão a respeito das propriedades do *TmSe* pode ser encontrada na referência [1].

## Capítulo 3

# Modelos Teóricos para Redes de Terras-Raras e Actinídeos

Apresentamos uma breve descrição dos modelos teóricos que foram historicamente utilizados para descrever sistemas de valência intermediária e sistemas Kondo.

### 3.1 Sistemas de Valência Intermediária

Os modelos para valência intermediária podem ser classificados [76] segundo a hipótese utilizada para a transição de valência. Há os modelos que atribuem a transição a alterações de rede [57], [58]. E há os que atribuem a transição a causas de natureza puramente eletrônica, como repulsão coulombiana entre elétrons (f-f ou f-d) e a hibridização entre elétrons (f-d). Atualmente (e nesse trabalho) o interesse em estudar sistemas de valência mista está mais voltado para a descrição das propriedades desses sistemas no estado de valência mista do que na transição de valência propriamente dita. Neste sentido os modelos eletrônicos mostram-se mais adequados, razão pela qual trataremos principalmente destes últimos.

Um dos primeiros modelos voltados para explicar o diagrama de fases do *Ce* foi desenvolvido por Coqblin e Blandin [71]. Eles utilizaram o conceito de “estado ligado virtual” de Anderson [75] e Friedel [81] de natureza puramente eletrônica no qual o nível inicialmente localizado (nível *f*) sofre um alargamento (proporcional a  $V^2$ ) devido a interação com a

banda via hibridização ( $V$ ), de forma que o elétron  $f$  pode “escapar” para essa banda após um tempo de vida finito. Além disso, acrescentaram um termo representando a energia elástica da rede e a degenerescência do nível  $4f$ . Esta abordagem une as características positivas dos modelos eletrônicos, que descreveremos a seguir, com o mecanismo de deslocamento do nível de Fermi induzidos por pressão (“compression shift”) [57] e explica a transição de primeira ordem  $\gamma - \alpha$  do  $Ce$ , o magnetismo da fase  $\gamma$  e o alto valor do coeficiente  $\gamma$  do calor específico.

O primeiro modelo puramente eletrônico para Valência Intermediária foi desenvolvido por Ramirez, Falikov e Kimball (modelo RFK) [56], [72] tendo como objetivo explicar a transição  $\gamma - \alpha$  do  $Ce$ . Nesse modelo a transição de valência com temperatura e pressão é obtida essencialmente devido à repulsão entre elétrons  $f$  e de condução. Os ingredientes deste modelo são:

- a) Uma banda originada nos elétrons  $6s$  e  $5d$ .
- b) um estado localizado com energia  $E$  em cada átomo de  $Ce$
- c) repulsão de Coulomb ( $U$ ) infinita entre elétrons  $f$  no mesmo sítio.
- d) repulsão de Coulomb ( $G$ ) entre elétrons  $f$  e  $c$  (de condução) no mesmo sítio.

Este modelo proporciona uma boa explicação para a transição  $\gamma - \alpha$  no diagrama de fases do  $Ce$ . No entanto, prevê uma descontinuidade na susceptibilidade (nessa mesma transição) em desacordo com a experiência. Além disso outros autores [77], [78], [80], defenderam a idéia de que as transições de valência de primeira ordem obtidas na transição de valência com temperatura resultavam da forma da densidade de estados empregada por RFK e do fato de tratar  $G$  em Hartree-Fock [86], [87] e [88].

Avignon e Ghatak [79] acrescentaram um termo de hibridização ao modelo RFK e Gonçalves da Silva e Falikov [80] consideraram o caso de repulsão de Coulomb finita,  $U$ , entre elétrons  $f$  localizados. Com estes acréscimos o modelo RFK torna-se uma extensão do hamiltoniano de Anderson [75] acrescentando-lhe “uma impureza” em cada sítio e uma

repulsão  $G$ :

$$H = \sum_{i\sigma} E_o n_{i\sigma}^f + \sum_{\vec{k}\sigma} E(\vec{k}) n_{\vec{k}\sigma}^c + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f n_{i\bar{\sigma}}^f + \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}\sigma} V_{fc} (c_{\vec{k}\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + h.c.) + G \sum_{i\sigma\sigma'} n_{i\sigma}^f n_{i\sigma'}^c. \quad (3.1)$$

onde  $c_{\vec{k}\sigma}^\dagger$  representa um operador de criação de elétrons de condução, com vetor de onda  $\vec{k}$  e spin  $\sigma$  na banda  $c$ ,  $f_{i\sigma}^\dagger$  cria elétrons  $f$  no sítio  $i$ ,  $n_{\vec{k}\sigma}^c = c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma}$  e  $n_{i\sigma}^f = f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$  representam, respectivamente, os operadores número de elétrons nesses estados. Além disso,  $\bar{\sigma} = \neg\sigma$ . Na ausência do termo em  $G$ , o hamiltoniano 3.1 é conhecido como Hamiltoniano Periódico de Anderson.

Com base no hamiltoniano 3.1 diversas abordagens foram elaboradas para tratar sistemas de valência mista. Dado o elevado número de modelos nesta linha, inicialmente mencionaremos os mais antigos e, posteriormente, abordaremos os mais recentes, já sob um ponto de vista unificado com os trabalhos em efeito Kondo.

Nesta linha deve-se ainda mencionar os trabalhos de Alascio [73], que além da transição de valência encontra também uma susceptibilidade finita a baixas temperaturas; o trabalho de Barabanov [82], Iglesias-Sicardi [55], Aveline [86] entre outros. Mais recentemente encontramos novas abordagens ao problema da transição de valência tratado através do hamiltoniano RFK estendido. Baeck e Czycholl [83] trataram-no na aproximação de potencial coerente (CPA). Mors e Iglesias [84] utilizaram a aproximação de Hubbard III no limite  $U \rightarrow \infty$ ; Ueda [85] considerou uma desordem efetiva na interação  $G$  e Simões et al. [87], [88] trata o modelo RFK estendido em uma aproximação do tipo Hubbard I.

Atualmente, dado que não é claro que o termo em  $G$  do hamiltoniano 3.1 gera uma transição abrupta de valência [57] e que o estudo do estado de valência intermediária é mais interessante que a transição, o termo em  $G$  é desconsiderado obtendo-se o Hamiltoniano Periódico de Anderson. É com base nesse hamiltoniano que são efetuadas as diferentes abordagens aos sistemas de valência mista e aos sistemas Kondo que veremos a seguir.

## 3.2 Sistemas Kondo

O primeiro modelo teórico para explicar o comportamento logarítmico com a temperatura na resistividade de metais de transição com impurezas magnéticas foi proposto por Kondo [10]. Ele modelou o problema através da interação de um spin 1/2 localizado com um gás de elétrons de condução mediada por uma constante de acoplamento antiferromagnética  $J$  ( $\neq 0$ ). O hamiltoniano modelo é:

$$H_K = \sum_{\vec{k}\sigma} E(\vec{k}) c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} + J \sum_{\vec{k}\vec{k}'\sigma\sigma'} \vec{S} \cdot \vec{s} c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}'\sigma'} \quad (3.2)$$

onde  $\vec{S}$  é o operador de spin para a impureza magnética e  $\vec{s}$  o operador de spin para elétrons da banda de condução. Kondo encontrou a dependência logarítma da resistividade usando teoria de perturbação em segunda ordem. A solução encontrada, no entanto, não é válida para temperaturas muito baixas, divergindo a uma temperatura característica,

$$T_K \sim T_F e^{-\frac{1}{g(E_F)J}},$$

onde  $g(E_F)$  é a densidade de estados ao nível de Fermi. A origem da divergência a baixas temperaturas [31] está na formação de uma estreita (com largura  $\sim k_B T_K$ ) ressonância de muitos corpos próxima ao nível de Fermi [17], [18]. Isto ocorre quando se passa de um regime perturbativo da interação entre os elétrons de condução e o momento magnético local para um regime de interação forte ocorrendo a formação de um estado quasi-ligado [93]. Nesta região de temperaturas o termo de interação entre o momento local e os elétrons de condução não pode mais ser tratado perturbativamente. A temperaturas bem abaixo de  $T_K$  é possível tratar o problema como um líquido de Fermi [12].

Recentemente, Wiegmann (1980) [13], Tsevelick e Wiegmann (1983) [14] e Andrej (1980) [15], encontraram a solução exata para o problema Kondo de uma impureza usando o Bethe “ansatz” [16]. A solução de Wiegman-Andrej é válida para qualquer temperatura englobando todos os resultados anteriores, inclusive os resultados numéricos de Wilson para a susceptibilidade [19] obtidos pelo método do grupo de renormalização.

Em 1931, Bethe [16] mostrou que o problema da cadeia de spins (1/2) de Heisenberg com interação entre primeiros vizinhos é integrável e construiu funções de onda exatas. Seu trabalho iniciou a solução de inúmeros sistemas quânticos integráveis pela técnica hoje conhecida como Bethe “ansatz”. Um sistema de muitos corpos tem um número infinito de graus de liberdade e, portanto, deve-se conhecer um número infinito de grandezas conservadas para integrar o sistema. Em geral, apenas poucas quantidades conservadas são conhecidas, mas em sistemas simples, no caso de possuírem apenas uma dimensão espacial e uma temporal e conservarem momento no processo de espalhamento, essas quantidades podem ser construídos a partir da matriz de transferência, pois, nesse caso ela pode ser determinada a partir de um produto de matrizes de espalhamento de duas partículas. A matriz de espalhamento de duas partículas desempenha o papel de tijolo fundamental com o qual uma função de onda de  $N$  partículas pode ser construída. A descrição da técnica é bastante longa e não creio ser objeto deste trabalho detalhá-la aqui. Uma revisão minuciosa pode ser encontrada na referência [20].

O ‘ansatz’ de Bethe fornece resultados exatos para médias sobre quantidades conservadas, com isso pode-se calcular grandezas como a valência, a susceptibilidade e a condutividade a campo zero. Tentativas de calcular funções de correlação dinâmicas até agora falharam e grandezas como a densidade de estados, a susceptibilidade dinâmica e a resistividade dinâmica não podem ser obtidas por essa técnica. Por outro lado, a comparação de resultados obtidos por outras aproximações com os resultados exatos do ‘ansatz’ de Bethe, fornece um excelente teste para fundamentar essas aproximações .

Neste sentido as aproximações com maior sucesso são as chamadas expansões em  $1/N$  ( $N$  é a degenerescência do orbital  $f$ ), aplicada ao hamiltoniano de Anderson degenerado. A idéia na expansão em  $1/N$  é a seguinte: Decorre de uma descrição de líquido de Fermi que o deslocamento de fase (“phase shift”) de um elétron com momentum de Fermi, a temperaturas baixas, decresce como  $1/N$  [21], de forma que para degenerescência muito grande o espalhamento sofrido por um elétron no nível de Fermi será pequeno. Este fato somado aos trabalhos de Haldane [22] e Ramakrishnan [23] levaram Anderson [24] a sugerir



$1/N$  como o parâmetro pequeno com relação ao qual expandir. Dentro deste espírito várias aproximações foram elaboradas, a seguir citaremos algumas.

Uma boa aproximação é a NCA [25], [26] ('Non- Crossing Diagrams Approximation') que consiste em somar auto- consistentemente um subconjunto infinito de diagramas. Esta aproximação obtém densidades de estado, susceptibilidade dinâmica e propriedades de transporte em acordo com a experiência. Por outro lado, ela falha ao tentar reproduzir as relações de líquido de Fermi.

Gunnarsson e Schönhammer [27] utilizaram uma abordagem variacional e estenderam o cálculo de Varma e Yafet [28] para uma degenerescência arbitrária e duas excitações elétron-buraco. Esse método fornece bons resultados para a densidade de estados e para a susceptibilidade dinâmica, apesar de restrito a  $T = 0$  e apresentar uma descontinuidade ao nível de Fermi.

Resolvido, pelo menos em parte, o problema da impureza perguntamo- nos sobre o efeito de aumentar o número das mesmas. Para uma pequena concentração de impurezas o comportamento de impureza única é mantido. A partir de certas concentrações , no entanto, a blindagem de um dado momento magnético local pelos elétrons de condução começa a estender-se até outro momento local e o caráter de impureza única é perdido. Segundo Nozières [29], a  $T = 0$ , o spin de uma impureza isolada é blindado por uma densidade de spin de elétrons de condução dentro de uma esfera de raio  $\xi \sim WT_K/k_F$ , onde  $W$  é a largura de banda e  $k_F$  o momentum de Fermi. Em um sistema concentrado as esferas se superpõe e a blindagem não pode mais ser atribuída a este ou aquele momento magnético.

No limite de concentrações estequiométricas obtém-se a chamada "rede Kondo", estudada teoricamente por vários autores [89], [90], [91] e [94]. Utilizando uma técnica de grupo de renormalização , Jullien e outros [89] determinaram a natureza do estado fundamental da rede Kondo em uma dimensão  $T = 0$  como função da integral de troca  $J$  e da largura de banda  $W$ .

O hamiltoniano por eles utilizado corresponde a uma versão simplificada do hamiltoni-

ano Kondo em uma dimensão, chamado “colar Kondo”, introduzido por Doniach [90].

$$H = -J \sum_i \vec{S}_i \cdot \vec{\tau}_i + t \sum_i [\tau_i^x \tau_{i+1}^x + \tau_i^y \tau_{i+1}^y]$$

onde  $\vec{S}_i$  e  $\vec{\tau}_i$  são operadores de spin dos estados localizados e de condução, respectivamente e  $t$  é a interação entre dois spins localizados em sítios vizinhos e  $J$  a integral de troca.

Jullien e outros encontraram uma transição de fase de 2<sup>o</sup> ordem de um estado magnético para um estado tipo Kondo não magnético para  $|J/W|_c \simeq 0.4$ . Posteriormente Lacroix e Cyrot [92], usando um método de integral funcional na aproximação de Hartree-Fock, encontraram uma transição de um estado magnético para um estado não magnético do tipo Kondo, para  $|J/W| \sim 1$ , para  $T = 0$  e um número de elétrons de condução de 0.2 por átomo.

Uma forma de relacionar os casos limites de impureza única e rede Kondo é estudar o problema de duas impurezas em um gás de elétrons de condução [98]-[100]. Encontra-se que o estado fundamental é um singlete em todos os casos. Quando a interação é antiferromagnética e forte, os dois spins formam um estado singlete e não há efeito Kondo. Por outro lado, se a interação RKKY entre os dois íons é fraca, então um estado singlete é formado em cada sítio, ou seja, os momentos são congelados separadamente.

Apesar das origens distantes, os problemas de valência mista e de sistemas Kondo podem ser modelados sob um único ponto de vista através do hamiltoniano periódico de Anderson. Para tanto deve-se mostrar que este hamiltoniano, historicamente usado para sistemas de valência mista, reduz-se ao hamiltoniano Kondo 3.2. Isto é realizado através da transformação de Schrieffer-Wolff [96].

Nesta transformação, realizada em segunda ordem na hibridização, mostra-se que o hamiltoniano periódico de Anderson reduz-se ao hamiltoniano Kondo 3.2 no limite em que a energia dos elétrons  $f$  está bem abaixo do nível de Fermi, ou seja para hibridização pequena frente à energia do nível  $f$ . A constante de acoplamento  $J$  do hamiltoniano Kondo 3.2 relaciona-se com os parâmetros do Hamiltoniano de Anderson por:

$$J = V^2 \left( \frac{1}{\Delta} + \frac{1}{\Delta + U} \right)$$

onde  $\Delta$  é a diferença entre o nível  $f$  e o nível de Fermi e  $U$  a repulsão de Coulomb entre dois elétrons  $f$  no mesmo sítio. No limite de valência mista deve-se levar em conta que  $\Delta \ll V$  e os termos de ordem superior a  $V^2$  não podem mais ser desprezados.

Pode-se, então, passar continuamente do limite Kondo para o limite de valência mista aproximando o nível de energia dos elétrons  $f$  ao centro da banda de condução. Mas apenas o Hamiltoniano de Anderson é válido nos dois limites.

Apesar de se obter uma visão unificada dos fenômenos de valência mista e efeito Kondo através do hamiltoniano periódico de Anderson sabemos ser impossível resolvê-lo exatamente para um conjunto qualquer dos parâmetros pois trata-se de um problema de muitos corpos em interação.

Variadas abordagens foram elaboradas para obter soluções aproximadas ao Hamiltoniano periódico de Anderson. Uma revisão recente e extensiva pode ser encontrada em [97]. Mencionaremos algumas abordagens sem a intenção de exaurir o assunto.

Uma tentativa promissora de descrever a função de onda do estado fundamental é definir um estado fundamental variacional com parâmetros determinados por minimização de energia. Esta rota foi explorada nas ref. [101]-[105] que se basearam no trabalho de Gutzwiller [106]. Considerando um orbital  $f$  por sítio, escolhe-se para o estado fundamental a função tentativa [105]:

$$|\Psi_o\rangle = \prod_i (1 - n_i^f(i) n_i^f(i)) |\Phi_o\rangle \equiv P|\Phi_o\rangle. \quad (3.3)$$

O estado  $|\Phi_o\rangle$  é um determinante de Slater construído a partir de estados hibridizados de Bloch;

$$|\Phi_o\rangle = \prod_{\vec{k}\sigma} (1 + a(\vec{k}) f_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{k\sigma}) |FS\rangle \quad (3.4)$$

sendo  $|FS\rangle$  o estado do mar de Fermi constituído por elétrons de condução não-hibridizados. Os parâmetros  $a(\vec{k})$  determinam o grau de hibridização e são os parâmetros variacionais.

A forma 3.4, entretanto, não permite que se faça o cálculo de grandezas como  $\langle \Psi_o | H | \Psi_o \rangle$  sem aproximações adicionais [104]. Resultados típicos obtidos são uma redução da hibridização efetiva e o deslocamento do nível  $f$  efetivo de alguns elétron-Volts abaixo

do nível de Fermi para um valor da ordem de  $T_K$  acima deste. Além disso, mostra-se que no limite de grande degenerescência do orbital  $f$  e hibridização pequena a energia ganha por sítio devido à formação do singlete é maior no caso da rede Kondo do que no da impureza [101]. No entanto, para pequena degenerescência (2) o estado fundamental ferromagnético tem energia menor que o não-magnético, o que está em desacordo com os experimentos em sistemas como o  $Ce$  onde a degenerescência efetiva é 2 (devido aos efeitos de campo cristalino e interação spin-órbita).

Outra forma de abordar o problema da rede Kondo (ou de Anderson) no limite de  $U$  grande é eliminá-lo do hamiltoniano pela introdução de um campo auxiliar de bósons (ou bósons escravos) [110]-[112]. Neste caso emprega-se o hamiltoniano:

$$H = H_{banda} + \sum_{mi} \epsilon_m f_m^\dagger(i) f_m(i) + \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{im\vec{k}n\sigma} [ V_{im\sigma}(\vec{k}, n) b^\dagger(i) c_{(k)n\sigma}^\dagger f_m(i) e^{(-i\vec{k}\cdot\vec{R}_i)} + c.h. ]$$

onde o operador  $b^\dagger(i)$  pode ser considerado como um operador de criação para um estado  $f$  vazio no sítio  $i$ . A condição de ocupação simples ( $n_f = 1$ ) do sítio  $f$  é garantida através do vínculo,

$$\sum_i f_m^\dagger(i) f_m(i) + b^\dagger(i) b(i) = 1.$$

A vantagem da formulação de bóson escravo é que todos os operadores obedecem a relações de comutação para bósons ou férmions, de forma que as técnicas diagramáticas convencionais podem ser utilizadas. O preço a ser pago ao eliminar-se  $U$  é que com a introdução do campo adicional (de bósons) resulta um aumento na complexidade dos diagramas.

Nesta formulação em aproximações de campo médio [107]- [112] observam-se dois efeitos imediatos; a renormalização da hibridização por um fator  $r (\ll 1)$  e da energia do elétron  $f$  (no caso de degenerescência 2) para a vizinhança do nível de Fermi ( $\bar{\epsilon} \sim \mu + k_B T_K$ ).

Na aproximação de campo médio impõe-se uma quebra de simetria do hamiltoniano com relação à troca de fase (explicitamente,  $b \longrightarrow b e^{i\theta}$  e  $f_m \longrightarrow f_m e^{i\theta}$ ). Como consequência, nesta aproximação desprezam-se as flutuações no campo de bósons que são responsáveis

pelo acoplamento entre elétrons  $f$  e de condução para  $T > T_K$ . No entanto, com aumento da degenerescência orbital a influência dessas flutuações diminui e no limite de degenerescência infinita a aproximação de campo médio torna-se exata.

Formas alternativas na qual atualmente se aborda os problemas de valência mista e rede Kondo é de realizar expansões perturbativas no Hamiltoniano Periódico de Anderson. Contrariamente ao tratamento em um metal normal, aqui o termo de repulsão,  $U$ , é incluído no hamiltoniano não perturbado e a perturbação é ou a hibridização [113]-[116] ou o termo de “hopping” dos elétrons de condução [117]-[121].

A consequência da inclusão dos termos de duas partículas associados a  $U$  no hamiltoniano não perturbado ( $H_o$ ) é a inaplicabilidade do teorema de Wick (veja por exemplo [132]). Resta, assim, empregar técnicas de expansão não usuais.

No cálculo da função de Green para elétrons  $f$ ,  $G_f(\vec{k}, \omega)$ , é aplicada a “non-crossing approximation” (NCA) [115] na qual o cálculo de  $G_f(\vec{k}, \omega)$  é reduzido ao da função de Green de sítio,  $G_f(\omega)$  conectada aos elétrons de condução via aproximação de fase aleatória (RPA). A densidade espectral é então calculada numericamente obtendo-se, próximo ao nível de Fermi, um pico chamado ressonância de Abrikosov-Suhl [115], [116], [122], [123] e [124].

O cálculo de funções de Green tomando como perturbação a energia cinética dos elétrons de condução, termo de “hopping”, é o que se utiliza neste trabalho e será apresentado em detalhe no próximo capítulo.

## Capítulo 4

# Hamiltoniano Modelo, Abordagem e Solução Atômica

### 4.1 Hamiltoniano Modelo

Com intuito de estabelecer uma linguagem e uma notação revisamos rapidamente as idéias essenciais utilizadas nos modelos de sistemas de valência mista e rede Kondo. Estes sistemas apresentam uma banda larga de elétrons  $5d$  e  $6s$ ; elétrons  $4f$  fortemente localizados em cada sítio e uma hibridização entre elétrons de condução e elétrons  $f$  de forma a permitir transições da banda para os estados  $f$  e vice-versa. Além disso, deve-se levar em conta uma forte repulsão de Coulomb entre dois elétrons  $f$  no mesmo sítio tornando desfavorável a ocupação múltipla dos orbitais  $f$ . Assim, o hamiltoniano modelo deve conter:

$$H = H_c + H_f + H_{cf}, \quad (4.1)$$

com

$$H_c = \sum_{ij\sigma} T_{ij} c_{i\sigma}^\dagger c_{j\sigma}, \quad (4.2)$$

onde  $c_{i\sigma}^\dagger$  ( $c_{i\sigma}$ ) é o operador de criação (destruição) no sítio  $\vec{R}_i$  com spin  $\sigma$ ;  $T_{ij}$  é a transformada de Fourier das energias dos estados de Bloch,

$$T_{ij} = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}\sigma} E(\vec{k}) e^{i\vec{k}\cdot(\vec{R}_i - \vec{R}_j)},$$

representando a energia associada à transferência de um elétron de um sítio para o outro. Considera-se que os orbitais  $5d$  e  $6s$  são fortemente hibridizados, formando uma única banda com degenerescência de momentum angular levantada pelo campo cristalino. O termo seguinte em 4.1 é :

$$H_f = \sum_{i\sigma} E f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f n_{i\bar{\sigma}}^f \quad (4.3)$$

onde  $f_{i\sigma}^\dagger$  ( $f_{i\sigma}$ ) é o operador de criação (aniquilação) de um elétron  $f$  com spin  $\sigma$  no sítio  $\vec{R}_i$ ;  $E$  é a energia de ligação dos elétrons  $f$  no sítio  $\vec{R}_i$ ;  $n_{i\sigma}^f$  ( $\equiv f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma}$ ) é o operador número de elétrons  $f$  de spin  $\sigma$  no sítio  $\vec{R}_i$ ;  $\bar{\sigma}$  representa  $-\sigma$ ;  $U$  é a repulsão de Coulomb entre dois elétrons  $f$  neste mesmo sítio. Na equação 4.3 está implícita a hipótese de degenerescência 2, ou seja apenas um nível  $f$ . Isto efetivamente ocorre devido a efeitos de interação spin-órbita e de campo cristalino em sistemas de  $Ce$ . Deve-se também notar que o termo de repulsão  $U$  é tomado no sentido de Hubbard [125], sendo uma repulsão efetiva devida à coexistência de dois elétrons no mesmo sítio. Nesta formulação a repulsão de Coulomb entre sítios distintos é considerada nula.

O último termo em 4.1,

$$H_{cf} = V \sum_{i\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) , \quad (4.4)$$

representa a hibridização entre estados de elétrons de condução e elétrons  $f$  no sítio  $\vec{R}_i$ . A possibilidade de hibridização entre sítios diferentes é desprezada por simplicidade. Construído desta forma, a expressão 4.1 é o hamiltoniano periódico de Anderson não degenerado ao qual nos referimos no capítulo anterior.

## 4.2 Abordagem

Nesta seção descrevemos o tratamento que utilizamos para o hamiltoniano periódico de Anderson.

Partimos da separação do hamiltoniano 4.1 em uma parte local  $H_o$ , que inclui as interações de duas partículas e a hibridização e em uma parte não local,  $H'$ , que inclui os termos de transferência de elétrons. A idéia central consiste em obter as funções de Green locais a partir de  $H_o$ , o que pode ser feito de forma exata e tratar  $H'$  como perturbação. Mantendo a notação da eq. 4.1 temos:

$$H_o = H_f + H_{cf} . \quad (4.5)$$

e

$$H' = H_c . \quad (4.6)$$

A função de Green dependente do tempo, definida por,

$$G_{ij\sigma}^{\alpha\delta}(t_1, t_2) = \langle T_t a_{i\sigma}^{\alpha}(t_1) a_{j\sigma}^{\delta\dagger}(t_2) \rangle \quad (4.7)$$

( $T_t$  é o operador de ordenamento temporal; os índices  $\alpha$  e  $\delta$  representam indistintamente elétrons  $f$  ou  $c$ ; o símbolo  $\langle \dots \rangle$  indica média estatística no ensemble grande-canônico) é a função de Green básica, a partir da qual podem-se calcular as funções de Green adiantada e retardada que determinam as propriedades de transporte do sistema, como resistência elétrica, constante dielétrica, ou ainda, a descrição do espalhamento inelástico de partículas pela matéria. Contudo, esta função de Green não pode ser calculada pela técnica diagramática a temperatura finita, razão do interesse em conectá-la com a função de Green de Matsubara  $\mathcal{G}_{ij}(\tau_1, \tau_2)$ .

As funções de Green de Matsubara [130] para o sistema são definidas [131] pela relação :

$$\mathcal{G}_{ij\sigma}^{\alpha\delta}(\tau_1, \tau_2) = -\langle T_{\tau} a_{i\sigma}^{\alpha}(\tau_1) a_{j\sigma}^{\delta\dagger}(\tau_2) \rangle \equiv \langle \langle a_{i\sigma}^{\alpha}(\tau_1); a_{j\sigma}^{\delta\dagger}(\tau_2) \rangle \rangle , \quad (4.8)$$

ou seja,

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr} \{ e^{-\beta(H - \mu N)} A \} \quad (4.9)$$



$\tau$  varia de 0 a  $1/k_B T$  ( $\equiv 1\beta$ );  $Z$  é a função grande-partição e

$$a_{i\sigma}^\alpha(\tau) = e^{(H-\mu N)\tau} a_{i\sigma}^\alpha e^{-(H-\mu N)\tau}. \quad (4.10)$$

No caso de se conhecer apenas os auto-estados de uma parte,  $H_0$ , do hamiltoniano  $H$ , passa-se à representação de interação e introduz-se uma matriz  $S(\tau)$ , ( $0 < \tau < \beta$ ), análoga à matriz- $S$  de teoria de campos, definida pelas relações ,

$$e^{-(H-\mu N)\tau} = e^{-(H_0-\mu N)\tau} S(\tau) \quad (4.11)$$

$$e^{(H-\mu N)\tau} = S^{-1}(\tau) e^{(H_0-\mu N)\tau} \quad (4.12)$$

e define-se novos operadores de partícula

$$a_{i\sigma}^\alpha(\tau) = e^{(H_0-\mu N)\tau} a_{i\sigma}^\alpha e^{-(H_0-\mu N)\tau}. \quad (4.13)$$

Pode-se mostrar [131] que com estas definições e com as propriedades delas decorrentes, obtém-se para a função de Green definida em 4.8 a expressão:

$$\mathcal{G}_{ij\sigma}^{\alpha\delta}(\tau_1 - \tau_2) = - \frac{\langle T_\tau a_{i\sigma}^\alpha(\tau_1) a_{j\sigma}^{\delta\dagger}(\tau_2) S \rangle_0}{\langle S \rangle_0}, \quad (4.14)$$

onde

$$S \equiv S(\beta) = T_\tau e^{-\int_0^\beta H'(\tau) d\tau} \quad (4.15)$$

e

$$\langle A \rangle_0 = \frac{1}{Z} T_\tau \{ e^{-\beta(H_0-\mu N)} A \}. \quad (4.16)$$

Note-se que o hamiltoniano da perturbação aparece na função de Green apenas através da matriz  $S$ . No caso de uma perturbação pequena pode-se expandir a expressão 4.15 em série de potências de  $H'(\tau)$ ,

$$\begin{aligned} S &= 1 - \int_0^\beta H'(\tau') d\tau' + \frac{1}{2} \int_0^\beta \int_0^\beta d\tau' d\tau'' T_\tau H'(\tau') H'(\tau'') - \dots \\ &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta d\tau_1 \dots d\tau_n T_\tau H'(\tau_1) \dots H'(\tau_n), \end{aligned}$$

que substituída na expressão 4.14 para a função de Green resulta em,

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_{ij\sigma}^{\alpha\delta}(\tau_1 - \tau_2) &= -\frac{1}{\langle S \rangle_o} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \int_0^\beta \dots \int_0^\beta d\tau_1 \dots d\tau_n \times \\ &\times \langle T_\tau a_{i\sigma}^\alpha(\tau_1) a_{j\sigma}^{\delta\dagger}(\tau_2) H'(\tau_1) \dots H'(\tau_n) \rangle_o. \end{aligned} \quad (4.17)$$

O primeiro termo de 4.17,

$$\mathcal{G}_{ij\sigma}^{\alpha\delta(0)} = -\langle T_\tau a_{i\sigma}^\alpha(\tau_1) a_{j\sigma}^\delta(\tau_2) \rangle_o, \quad (4.18)$$

na abordagem local aqui tomada, reduz-se ao cálculo da média entre os auto-estados atômicos de  $H_o$  no mesmo sítio, isto é,

$$\mathcal{G}_{ij\sigma}^{\alpha\delta(0)} = -\langle T_\tau a_{i\sigma}^\alpha(\tau_1) a_{j\sigma}^\delta(\tau_2) \rangle_o \delta_{ij} \equiv g_o^{\alpha\delta}(\tau_1 - \tau_2) \delta_{ij}. \quad (4.19)$$

Nos problemas físicos em geral (bem como no aqui proposto) o hamiltoniano é um produto de operadores de férmions (e, às vezes, de bósons). Portanto o cálculo de funções de Green por teoria de perturbações reduz-se a calcular a média do produto ordenado no tempo de um certo número de operadores calculados em diferentes pontos do espaço e do 'tempo' (imaginário),

$$\langle T_\tau a_{i\sigma}^\alpha(\tau) \dots a_{j\sigma'}^\delta(\tau') \rangle_o \quad (4.20)$$

A partir deste ponto o procedimento padrão é desacoplar as diferentes médias do tipo 4.20 em médias de pares de operadores pelo uso do teorema de Wick (veja, por exemplo, a referência [132]). No entanto, esse desacoplamento, e portanto a aplicação desse teorema, só é possível quando o hamiltoniano  $H_o$  não contém termos de interações entre partículas. No tratamento que desenvolvemos para o hamiltoniano periódico de Anderson, o termo de repulsão de Coulomb local,  $U$ , aparece no hamiltoniano não perturbado,  $H_o$ , invalidando a aplicação do referido teorema. Por outro lado, este mesmo hamiltoniano  $H_o$  possui apenas termos locais implicando que todas as médias do tipo 4.20 são tomadas sobre auto-estados atômicos. Como consequência, essas médias podem ser reduzidas a produtos de médias de termos locais. Teremos, então, na equação 4.17 produtos de médias do tipo 4.20 com todos

os operadores de cada média atuando sobre um mesmo sítio. Por exemplo (compactando os índices  $i\sigma$  somente em  $i$ ),

$$\begin{aligned} & \langle T_\tau a_i^\alpha(\tau_1) a_i^\delta(\tau_2) a_j^\gamma(\tau_3) \dots a_i^{\gamma^\dagger}(\tau'_1) a_i^{\alpha^\dagger}(\tau'_2) a_j^{\delta^\dagger}(\tau'_3) \rangle_o = \\ & \langle T_\tau a_i^\alpha(\tau_1) a_i^\delta(\tau_2) a_i^{\gamma^\dagger}(\tau'_1) a_i^{\alpha^\dagger}(\tau'_2) \rangle_o \dots \langle T_\tau a_j^\gamma(\tau_3) a_j^{\delta^\dagger}(\tau'_3) \rangle_o. \end{aligned} \quad (4.21)$$

A aproximação que adotamos é a de desacoplar na expansão perturbativa as médias de quatro operadores ou mais no mesmo sítio em produtos de médias de pares de operadores. Explicitamente,

$$\begin{aligned} & \langle T_\tau a_i^\alpha(\tau_1) a_i^\delta(\tau_2) a_i^{\gamma^\dagger}(\tau'_1) a_i^{\eta^\dagger}(\tau'_2) \rangle_o \simeq \langle T_\tau a_i^\alpha(\tau_1) a_i^{\eta^\dagger}(\tau'_2) \rangle_o \langle a_i^\delta(\tau_2) a_i^{\gamma^\dagger}(\tau'_1) \rangle_o \\ \mp & \langle T_\tau a_i^\alpha(\tau_1) a_i^{\gamma^\dagger}(\tau'_1) \rangle_o \langle a_i^\delta(\tau_2) a_i^{\eta^\dagger}(\tau'_2) \rangle_o. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Isto é equivalente a impor um desacoplamento como o decorrente do teorema de Wick. Com esta aproximação podemos desenvolver uma linguagem diagramática análoga à de Feynmann (veja, por exemplo, a referência [131] à pag. 111) mantendo sempre em mente que a perturbação é o termo de ‘hopping’. Neste contexto deve-se citar o trabalho de Anda [133] que propõe um método para o cálculo de funções de Green baseado na definição de operadores de projeção [134], com estas definições e o desenvolvimento decorrente é possível, após um desacoplamento de médias no mesmo sítio, obter funções de Green com auto-consistência no número de partículas.

Descrevemos agora os diagramas para as funções de Green, obtidos após a aproximação contida na expressão 4.22. Eles têm duas linhas externas, uma delas começa no sítio  $i$  no instante  $\tau_1$ , correspondendo ao operador  $a_i^\alpha(\tau_1)$  e a outra linha externa termina no sítio  $j$  no instante  $\tau_2$  correspondendo ao operador  $a_j^{\delta^\dagger}$ . O termo perturbativo é representado por uma linha ondulada conectando as funções de Green atômicas em diferentes sítios,  $i, j$ , pelo elemento de matriz  $T_{ij}$ . Este termo conecta apenas elétrons de condução pois apenas estes podem mudar de sítio.

Os primeiros termos da série de diagramas para a expansão perturbativa da função de Green  $\mathcal{G}_{ij\sigma}^{\alpha\delta}(\tau_1 - \tau_2)$  definida em 4.17 estão representados na figura 4.1.

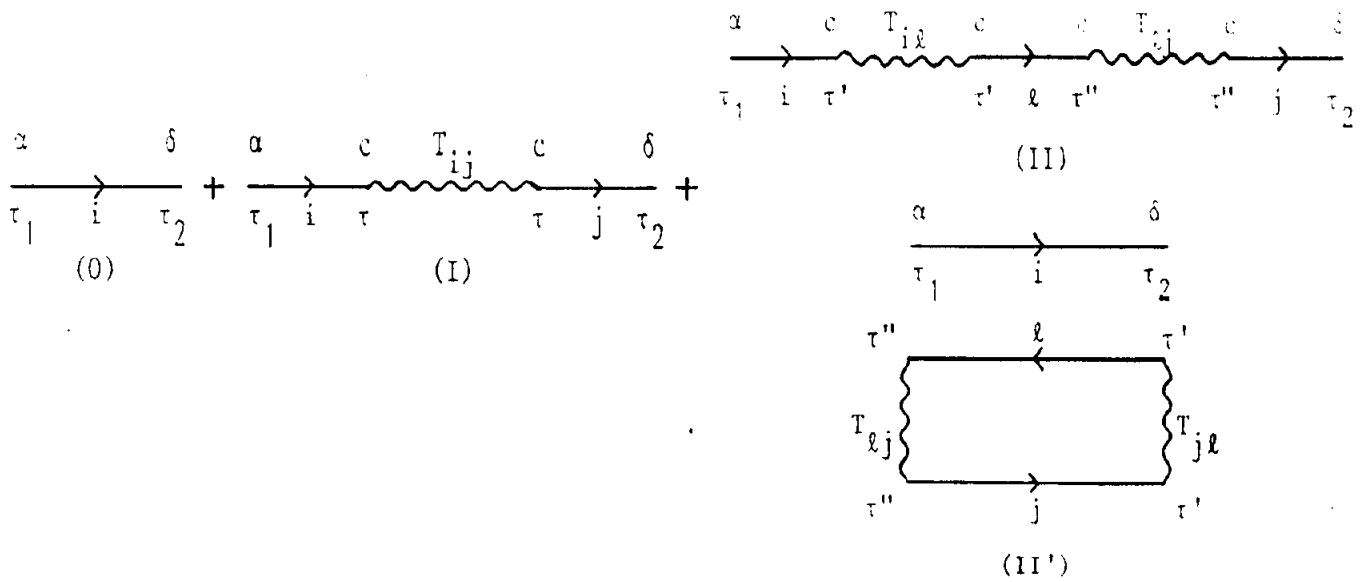


Figura 4.1: Série de diagramas da expansão perturbativa do "hopping" dentro da aproxima o 4.22

Na reconstru o da expressão analítica da fun o de Green a partir dos diagramas deve-se integrar sobre os tempos internos aos diagramas ( $\tau'$ ,  $\tau''$  etc) e somar sobre os sítios internos ( $l...$ ). Os diagramas para a fun o de Green podem ser divididas em dois grupos, um grupo de diagramas conexos (como os diagramas 0, I e II da fig. 4.1) e um grupo de desconexos (como o diagrama II' nesta mesma figura). O grupo de diagramas desconexos, como ocorre em expansões can nicas, cancela exatamente o denominador na expressão 4.17.

Pode-se utilizar a série de diagramas representados na figura anterior para obter diagramaticamente uma equa o tipo Dyson (veja por exemplo a referência [131]) para a fun o de Green 4.14.

A linha dupla da figura 4.2 representa a fun o de Green obtida quando toda a série   somada. Esta mesma série aparece   direita no parênteses da figura 4.2, donde se obtém

$$\mathcal{G}_{ij\sigma}^{\alpha\delta}(\tau_1 - \tau_2) = g_{(o)\sigma}^{\alpha\delta}(\tau_1 - \tau_2) \delta_{ij} + \int_0^\beta d\tau g_{(o)\sigma}^{\alpha c}(\tau_1 - \tau) \sum_k T_{ik} \mathcal{G}_{kj\sigma}^{c\delta}(\tau - \tau_2). \quad (4.23)$$

Consegue-se uma boa simplifica o expressando todas as quantidades dependentes de  $\tau$  como séries de Fourier com rela o a  $\tau$  e tomando a transformada de Fourier com rela o às coordenadas espaciais (veja, por exemplo, a referência [131] páginas 120 e 121).

O segundo termo   direita em 4.23   uma convolu o de fun es tanto do espaço como do tempo e, portanto, sua transformada de Fourier   o produto das transformadas da cada

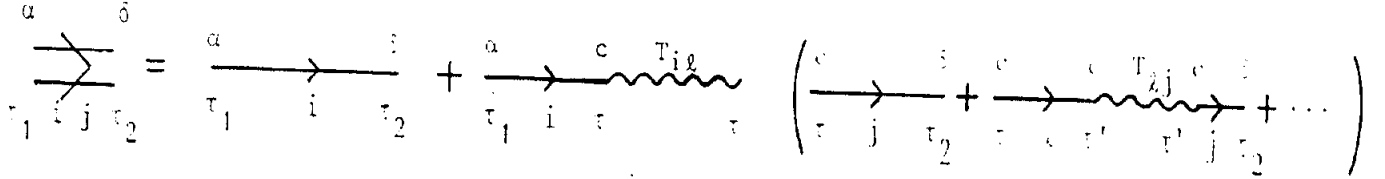


Figura 4.2: Representação diagramática da equação de Dyson para a expansão perturbativa no termo de “hopping”.

função , ou seja,

$$\mathcal{G}_\sigma^{\alpha\delta}(\vec{k}, \omega_n) = g_{(o)\sigma}^{\alpha\delta}(\omega_n) + g_{(o)\sigma}^{\alpha c}(\omega_n) \epsilon(\vec{k}) \mathcal{G}_\sigma^{c\delta}(\vec{k}, \omega_n), \quad (4.24)$$

onde

$$\mathcal{G}_\sigma(\vec{k}, \omega_n) = \sum_j \int_0^\beta d\tau \mathcal{G}_{ij\sigma}(\tau) e^{i(\omega_n\tau - \vec{k} \cdot \vec{R}_{ij})}, \quad (4.25)$$

$$g_{(o)\sigma}(\omega_n) = \int_0^\beta d\tau g_{(o)\sigma}(\tau) e^{i\omega_n\tau}, \quad (4.26)$$

$$\epsilon(\vec{k}) = \sum_j T_{ij} e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}}. \quad (4.27)$$

Explicitando os índices  $\alpha$  e  $\delta$  em 4.24 obtém-se um conjunto de quatro equações :

$$\mathcal{G}_\sigma^{ff}(\vec{k}, \omega_n) = g_{(o)\sigma}^{ff}(\omega_n) + g_{(o)\sigma}^{fc}(\omega_n) \epsilon(\vec{k}) \mathcal{G}_\sigma^{cf}(\vec{k}, \omega_n), \quad (4.28)$$

$$\mathcal{G}_\sigma^{fc}(\vec{k}, \omega_n) = g_{(o)\sigma}^{fc}(\omega_n) + g_{(o)\sigma}^{cc}(\omega_n) \epsilon(\vec{k}) \mathcal{G}_\sigma^{cc}(\vec{k}, \omega_n), \quad (4.29)$$

$$\mathcal{G}_\sigma^{cf}(\vec{k}, \omega_n) = g_{(o)\sigma}^{cf}(\omega_n) + g_{(o)\sigma}^{cc}(\omega_n) \epsilon(\vec{k}) \mathcal{G}_\sigma^{cf}(\vec{k}, \omega_n), \quad (4.30)$$

$$\mathcal{G}_\sigma^{cc}(\vec{k}, \omega_n) = g_{(o)\sigma}^{cc}(\omega_n) + g_{(o)\sigma}^{cc}(\omega_n) \epsilon(\vec{k}) \mathcal{G}_\sigma^{cc}(\vec{k}, \omega_n). \quad (4.31)$$

Este conjunto de equações pode ser escrito em forma matricial:

$$\mathbf{G} = \mathbf{G}_o + \mathbf{G}_o \mathbf{W} \mathbf{G} \quad (4.32)$$

onde

$$\mathbf{G} = \begin{pmatrix} \mathcal{G}_\sigma^{ff}(\vec{k}, \omega_n) & \mathcal{G}_\sigma^{fc}(\vec{k}, \omega_n) \\ \mathcal{G}_\sigma^{cf}(\vec{k}, \omega_n) & \mathcal{G}_\sigma^{cc}(\vec{k}, \omega_n) \end{pmatrix} \quad (4.33)$$

e

$$\mathbf{W} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & \epsilon(\vec{k}) \end{pmatrix} \quad (4.34)$$

Mais adiante necessitaremos funções de Green do tipo:

$$\Lambda_{ij\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma}(\tau) \equiv \langle \langle a_{i\sigma}^{\alpha\dagger}(\tau) a_{i\sigma}^\alpha(\tau) a_{j\sigma'}^\beta(\tau); a_{j\sigma'}^{\gamma\dagger}(0) \rangle \rangle. \quad (4.35)$$

Seguindo procedimento análogo ao desenvolvido desde a eq. 4.8 obtém-se:

$$\Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}, \omega_n) = \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma}(\omega_n) + \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha\beta c}(\omega_n) \epsilon_{\sigma'}(\vec{k}) \mathcal{G}_{\sigma'}^{\sigma\gamma}(\vec{k}, \omega_n) \quad (4.36)$$

onde

$$\Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma}(\omega_n) \equiv \langle \langle a_{i\sigma}^{\alpha\dagger} a_{i\sigma}^\alpha a_{i\sigma'}^\beta; a_{i\sigma'}^{\gamma\dagger} \rangle \rangle_{\omega_n} \quad (4.37)$$

é a contribuição local à função de Green 4.36, que é calculada de forma exata a partir dos auto-estados atômicos.

No cálculo de grandezas físicas estaremos interessados em conhecer quantidades tais como o número médio de elétrons  $f$  ou de condução em um dado sítio. Estas médias podem ser obtidas se tomarmos o limite  $\tau_2 \rightarrow \tau_1$  na equação 4.8 ou se, equivalentemente, na sua transformada de Fourier tomarmos o limite:

$$\langle a^{\delta\dagger} a^\alpha \rangle_\sigma = \lim_{\tau \rightarrow 0^-} \frac{T}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} \sum_{\omega_n} \mathcal{G}_\sigma^{\alpha\delta}(\vec{k}, \omega_n) e^{-i\omega_n\tau}. \quad (4.38)$$

Um limite análogo aplicado à equação 4.35 e, posteriormente, em sua transformada de Fourier, resulta em

$$\langle n_\sigma^\alpha a_{\sigma'}^{\gamma\dagger} a_{\sigma'}^\beta \rangle = \lim_{\tau \rightarrow 0^-} \frac{T}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{k} \sum_{\omega_n} \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma}(\vec{k}, \omega_n) e^{-i\omega_n\tau}. \quad (4.39)$$

Esta expressão nos informa a respeito da dupla ocupação média. Por exemplo, se  $\alpha = \beta = \gamma = f$  teremos  $\langle n_\sigma^f n_{\sigma'}^f \rangle$ .

Estabelecemos agora a relação entre a transformada de Fourier da função de Green temporal 4.7 e a função de Green de Matsubara para a qual desenvolvemos a expansão diagramática acima exposta.

Pode-se mostrar [128] que existe uma relação definida entre a parte imaginária da transformada de Fourier de 4.7,  $\text{Im}G(\vec{k}, \omega)$ , e sua parte real,  $\text{Re}G(\vec{k}, \omega)$ , dada por

$$\text{Re}G(\vec{k}, \omega) = \frac{P}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\text{Im}G(\vec{k}, x)}{x - \omega} \tanh \frac{x}{2T}. \quad (4.40)$$

Essa relação (4.40) implica que  $G$  não é analítica quando tomada como função da variável complexa  $\omega$ . No entanto, pode-se definir, a partir de  $G$ , duas funções  $G^R$  e  $G^A$  que são analíticas nos semi-planos superior e inferior, respectivamente,

$$G^R(\omega) = \text{Re}G(\omega) + i\text{Im}G(\omega) \coth \frac{\omega}{2T} \quad (4.41)$$

$$G^A(\omega) = \text{Re}G(\omega) - i\text{Im}G(\omega) \coth \frac{\omega}{2T}. \quad (4.42)$$

Assim definidas essas funções de Green podem ser colocadas na representação (obtida primeiramente por Lehmann [129]):

$$G^R(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\rho(\vec{k}, x)}{x - \omega - i\delta}, \quad (4.43)$$

$$G^A(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\rho(\vec{k}, x)}{x - \omega + i\delta}, \quad (4.44)$$

onde

$$\rho(\vec{k}, \omega) = -(2\pi)^3 \sum_{mn} |a_{mn}|^2 (1 + e^{-\beta\omega_{mn}}) \delta(\vec{k} - \vec{k}_{mn}) (\delta(\omega - \omega_{mn})), \quad (4.45)$$

sendo  $a_{mn}$  o elemento de matriz do operador  $a$  calculado entre os estados  $|m\rangle$  e  $|n\rangle$ , e

$$\omega_{nm} = E_n - E_m \quad (4.46)$$

$$\vec{k}_{mn} = \vec{k}_m - \vec{k}_n. \quad (4.47)$$

É através dessa representação que se pode estabelecer a relação entre a função de Green de Matsubara e a retardada  $G^R$ , já que é possível colocar  $\mathcal{G}(\vec{k}, \omega_n)$  na forma

$$\mathcal{G}(\vec{k}, \omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\rho(\vec{k}, x)}{x - i\omega_n}, \quad (4.48)$$

com o mesmo  $\rho$  de 4.44 e estabelecer a relação ,

$$\mathcal{G}(\omega_n) = G^R(i\omega_n) , \omega_n > 0 . \quad (4.49)$$

Assim, conhecendo-se a função  $G^R$  pode-se reconstruir  $\mathcal{G}$  sobre as frequências  $\omega_n$ . No entanto, o problema inverso é mais interessante, pois uma grande variedade de propriedades físicas de um sistema são obtidas a partir de  $G^R$  e sabemos calcular diagramaticamente  $\mathcal{G}$ . Neste ponto pode-se utilizar um teorema básico da teoria de variáveis complexas que afirma que duas funções analíticas coincidem se tiverem os mesmos valores em uma sequência infinita de pontos com um ponto limite na região de analiticidade. Então, o problema de construir a função  $G^R(\omega)$  reduz-se ao problema de estender analiticamente  $\mathcal{G}(\omega_n)$  de um conjunto discreto de pontos para todo o semi-plano superior. Em suma, podemos, por exemplo, obter a densidade de estados de uma partícula, associada à parte imaginária da função de Green retardada  $G^R(\vec{k}, \omega)$ , pela substituição da variável  $i\omega_n$  por  $\omega + i\delta$  onde  $\omega \in \mathfrak{R}$  e  $\delta \rightarrow 0^+$ .



### 4.3 Função de Green Local - Representação Espectral

Nesta seção estamos interessados em obter,  $g_{(o)ij}^{\alpha\delta}(\omega_n)$ , coeficiente do desenvolvimento em série de Fourier da função de Green local,  $g_{(o)ij}(\tau_1, \tau_2)$ , pois sua aplicação nas equações 4.24 e 4.36 é essencial para o cálculo da função de Green completa.

Obtemos essa função de Green explicitando todos os termos simbolizados na equação 4.19:

$$g_{(o)ij}^{\alpha\delta}(\tau_1, \tau_2) = -\frac{1}{Z} \sum_m \langle m | e^{\beta(H_o - \mu N)} e^{(H_o - \mu N)(\tau_1 - \tau_2)} a_i^\alpha e^{-(H_o - \mu N)(\tau_1 - \tau_2)} a_j^{\delta\dagger} | m \rangle \delta_{ij} \quad \tau_1 > \tau_2 \quad (4.50)$$

e

$$g_{(o)ij}^{\alpha\delta}(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{Z} \sum_m \langle m | e^{\beta(H_o - \mu N)} e^{(H_o - \mu N)(\tau_1 - \tau_2)} a_j^{\delta\dagger} e^{-(H_o - \mu N)(\tau_1 - \tau_2)} a_i^\alpha | m \rangle \delta_{ij} \quad \tau_1 < \tau_2 \quad (4.51)$$

onde  $\{| m \rangle\}$  é uma base completa de auto-vetores de  $H_o$  e nesse espaço vetorial a identidade pode ser expressa por,

$$I = \sum_n | n \rangle \langle n | \quad .$$

Procedemos, então ao cálculo de  $g_{ij}^{\alpha\delta(o)}(\omega_n)$  na representação espectral [135]. Inicialmente inserimos a identidade nas expressões 4.50 e 4.51 e obtemos

$$g_{(o)ij}^{\alpha\delta(o)}(\tau_1, \tau_2) = -\frac{1}{Z} \sum_{mn} \langle m | a_i^\alpha | n \rangle \langle n | a_j^{\delta\dagger} | m \rangle e^{\beta E_m} e^{(E_m - E_n)(\tau_1 - \tau_2)} \delta_{ij} \quad \tau_1 > \tau_2 \quad (4.52)$$

e

$$g_{(o)ij}^{\alpha\delta(o)}(\tau_1, \tau_2) = \frac{1}{Z} \sum_{mn} \langle n | a_j^{\delta\dagger} | m \rangle \langle m | a_i^\alpha | n \rangle e^{\beta E_n} e^{(E_m - E_n)(\tau_1 - \tau_2)} \delta_{ij} \quad \tau_1 < \tau_2 \quad . \quad (4.53)$$

A notação para as energias foi simplificada ( $E_n - \mu N \rightarrow E_n$ ) e os índices  $m$  e  $n$  foram invertidos na expressão 4.53. Definindo agora,

$$J(i\omega_k) = \frac{1}{Z} \sum_{mn} \langle m | a_i^\alpha | n \rangle \langle n | a_j^{\delta\dagger} | m \rangle e^{-\beta E_n} \delta(E_n - E_m - i\omega_k) \quad , \quad (4.54)$$

com  $\omega_k = (2k + 1)\pi T$ ,  $k$  inteiro, pode-se obter a expressão dos coeficientes da expansão em série de Fourier de 4.52 e 4.53 em uma única expressão,

$$g_{(o)ij}^{\alpha\delta(o)}(\omega_k) = -\frac{1}{\beta} \int_0^\beta d\tau J(\omega_k) (e^{\beta\omega_{mn}} + 1) \Theta(\tau) e^{i(\omega_k - \omega_{mn})\tau} \quad , \quad (4.55)$$

onde,  $\tau = \tau_1 - \tau_2$ , pois apenas a diferença de tempos é relevante,  $\omega_{mn} = E_m - E_n$  e  $\Theta(\tau)$  é a função de Heaviside. Esta função pode ser colocada na forma integral:

$$\Theta(\tau) = \frac{i}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{e^{-ix\tau}}{x + i\epsilon} . \quad (4.56)$$

Substituindo 4.56 em 4.55 e realizando-se as integrais em  $\tau$  e  $x$ , nesta ordem, resulta,

$$g_{(o)ij}^{\alpha\delta(o)}(\omega_k) = \frac{1}{Z} \sum_{mn} \langle m | a_i^\alpha | n \rangle \langle n | a_j^{\delta\dagger} | m \rangle \frac{e^{-\beta E_m} + e^{-\beta E_n}}{\omega_{mn} - i\omega_k} \delta_{ij} . \quad (4.57)$$

Assim, como conhecemos os auto-estados e as auto-valores de  $H_0$ , podemos calcular exatamente a função de Green em ordem zero  $g_{(o)ij}^{\alpha\delta(o)}(\omega_k)$  pelo uso de expressão 4.57.

## 4.4 Auto-valores e Auto-vetores do Hamiltoniano Atômico

A parte não perturbada da hamiltoniano do sistema é dada pela equação 4.5 que aqui reescrevemos,

$$H_o = \sum_{i\sigma} E f_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + \frac{U}{2} \sum_{i\sigma} n_{i\sigma}^f n_{i\sigma}^f + V \sum_{i\sigma} (c_{i\sigma}^\dagger f_{i\sigma} + f_{i\sigma}^\dagger c_{i\sigma}) .$$

Esta expressão representa um sistema eletrônico com dois níveis de energia em um sítio  $i$ : um nível de elétrons  $f$ , que sob ocupação simples tem energia  $E$  e sob ocupação dupla tem energia  $2E + U$ ; um nível  $c$  (correspondendo a elétrons  $s$  ou  $d$ ) com energia zero que permite dupla ocupação sem aumento de energia devido a repulsão; um termo de hibridização que propicia a formação de estados com componentes  $c$  e  $f$ .

Levando em conta o princípio de exclusão de Pauli, podemos acomodar até quatro elétrons por sítio em tal sistema. Na ausência do termo perturbativo, o número de partículas em cada sítio se conserva e a base para obtenção dos auto-estados pode ser separada segundo esse número em estados de base  $\{|\phi_n\rangle\}$  da seguinte forma:

- i) Zero partículas, correspondendo ao estado de vácuo,  $|0\rangle$ .
- ii) Uma partícula:  $f_1^\dagger |0\rangle, f_1^\dagger |0\rangle, c_1^\dagger |0\rangle, c_1^\dagger |0\rangle$ .
- iii) Duas partículas:  $f_1^\dagger f_1^\dagger |0\rangle, f_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle, f_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle, c_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle, f_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle, f_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle$ .
- iv) Três partículas:  $f_1^\dagger f_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle, f_1^\dagger f_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle, f_1^\dagger c_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle, f_1^\dagger c_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle$ .
- v) Quatro partículas:  $f_1^\dagger f_1^\dagger c_1^\dagger c_1^\dagger |0\rangle$ .

As auto-valores são encontradas pela solução da equação de auto-valores de  $H_o$ ,

$$H_o |\psi\rangle = E |\psi\rangle , \quad (4.58)$$

o que é efetuado introduzindo-se a identidade,

$$I = \sum_n |\phi_n\rangle \langle \phi_n| \quad (4.59)$$

em 4.58

$$\sum_n \langle \phi_m | H_o | \phi_n \rangle \langle \phi_n | \psi \rangle = E \langle \phi_m | \psi \rangle , \quad (4.60)$$

e resolvendo o determinante secular decorrente,

$$| [H_o]_{mn} - E \delta_{mn} | = 0 .$$

Conhecendo-se os auto-valores calculam-se os coeficientes,  $\langle \phi_m | \psi \rangle$ , da projeção do auto-estado  $|\psi\rangle$  sobre a base  $\{|\phi_m\rangle\}$  através de 4.60.

A tabela seguinte 4.1 relaciona os dezesseis possíveis auto-vetores e auto-valores para o hamiltoniano  $H_o$ .

N	Auto-vetores	Auto-valores	$S_z$
0	$ \psi_1\rangle =  0\rangle$	$E_1 = 0$	0
1	$ \psi_2\rangle = \cos \phi f_1^\dagger  0\rangle - \sin \phi c_1^\dagger  0\rangle$	$E_2 = \frac{1}{2} E - \sqrt{(\frac{E}{2})^2 + V^2}$	1/2
1	$ \psi_3\rangle = \cos \phi f_1^\dagger  0\rangle - \sin \phi c_1^\dagger  0\rangle$	$E_3 = E_2$	-1/2
1	$ \psi_4\rangle = \sin \phi f_1^\dagger  0\rangle + \cos \phi c_1^\dagger  0\rangle$	$E_4 = \frac{1}{2} E + \sqrt{(\frac{E}{2})^2 + V^2}$	1/2
1	$ \psi_5\rangle = \sin \phi f_1^\dagger  0\rangle + \cos \phi c_1^\dagger  0\rangle$	$E_5 = E_4$	-1/2
2	$ \psi_6\rangle = f_1^\dagger c_1^\dagger  0\rangle$	$E_6 = E$	1
2	$ \psi_7\rangle = f_1^\dagger c_1^\dagger  0\rangle$	$E_7 = E$	-1
2	$ \psi_8\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}(f_1^\dagger c_1^\dagger + f_1^\dagger c_1^\dagger)  0\rangle$	$E_8 = E$	0
2	$ \psi_9\rangle = a_9(f_1^\dagger c_1^\dagger - f_1^\dagger c_1^\dagger) + b_9 f_1^\dagger f_1^\dagger + c_9 c_1^\dagger c_1^\dagger  0\rangle$	$E_9 = 2\sqrt{-Q} \cos \frac{\theta_1}{3} + \frac{U}{3} + E$	0
2	$ \psi_{10}\rangle = a_{10}(f_1^\dagger c_1^\dagger - f_1^\dagger c_1^\dagger) + b_{10} f_1^\dagger f_1^\dagger + c_{10} c_1^\dagger c_1^\dagger  0\rangle$	$E_{10} = 2\sqrt{-Q} \cos (\frac{\theta_1}{3} + 120^\circ) + \frac{U}{3} + E$	0
2	$ \psi_{11}\rangle = a_{11}(f_1^\dagger c_1^\dagger - f_1^\dagger c_1^\dagger) + b_{11} f_1^\dagger f_1^\dagger + c_{11} c_1^\dagger c_1^\dagger  0\rangle$	$E_{11} = 2\sqrt{-Q} \cos (\frac{\theta_1}{3} + 240^\circ) + \frac{U}{3} + E$	0
3	$ \psi_{12}\rangle = \sin \theta f_1^\dagger f_1^\dagger c_1^\dagger + \cos \theta f_1^\dagger c_1^\dagger c_1^\dagger  0\rangle$	$E_{12} = \frac{3E+U}{2} - \sqrt{(\frac{E+U}{2})^2 + V^2}$	1/2
3	$ \psi_{13}\rangle = \sin \theta f_1^\dagger f_1^\dagger c_1^\dagger + \cos \theta f_1^\dagger c_1^\dagger c_1^\dagger  0\rangle$	$E_{13} = E_{12}$	-1/2
3	$ \psi_{14}\rangle = -\cos \theta f_1^\dagger f_1^\dagger c_1^\dagger + \sin \theta f_1^\dagger c_1^\dagger c_1^\dagger  0\rangle$	$E_{14} = \frac{3E+U}{2} + \sqrt{(\frac{E+U}{2})^2 + V^2}$	1/2
3	$ \psi_{15}\rangle = -\cos \theta f_1^\dagger f_1^\dagger c_1^\dagger + \sin \theta f_1^\dagger c_1^\dagger c_1^\dagger  0\rangle$	$E_{15} = E_{14}$	-1/2
4	$ \psi_{16}\rangle = f_1^\dagger f_1^\dagger c_1^\dagger c_1^\dagger  0\rangle$	$E_{16} = 2E + U$	0

$$\tan \phi = \frac{V}{\frac{E}{2} + \sqrt{(\frac{E}{2})^2 + V^2}}$$

$$a_i = \frac{1}{\sqrt{2+4V^2[E_i^{-2} + (E_i - 2E - U)^{-2}]}}$$

$$\theta_1 = \arccos \frac{R}{(-Q)^{\frac{3}{2}}}$$

$$R = \frac{1}{54}[2(E^3 + E_U^3) - 3(E^2 E_U + E E_U^2) + 18V^2(2E - E_U)]$$

$$\tan \theta = \frac{V}{\frac{E+U}{2} + \sqrt{(\frac{E+U}{2})^2 + V^2}}$$

$$b_i = \frac{2V}{E_i - 2E - U} a_i; \quad c_i = \frac{2V}{E_i} a_i$$

$$Q = -\frac{1}{9}(12V^2 + E^2 + E_U^2 - E E_U)$$

$$E_U = 2E + U$$

$$i = 9, 10, 11$$

Tabela 4.1: Auto-vetores e auto-valores de energia de  $H_o$ .

## 4.5 Cálculo da Função de Green Completa

Como mencionado ao final da seção 4.2, no cálculo de grandezas físicas estaremos interessados em conhecer valores médios de certas quantidades em um dado sítio. Para tanto, voltamos a tratar com coordenadas espaciais, eliminando a dependência em momentum através da Transformada de Fourier inversa. Ou seja,

$$\mathcal{G}_{ij}^{\alpha\delta}(\omega_n) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \mathcal{G}^{\alpha\delta}(\vec{k}, \omega_n) e^{-i\vec{k} \cdot \vec{R}_{ij}}$$

ou, para médias sobre o mesmo sítio,

$$\mathcal{G}_{ii}^{\alpha\delta}(\omega_n) \equiv \mathcal{G}^{\alpha\delta}(\omega_n) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \mathcal{G}^{\alpha\delta}(\vec{k}, \omega_n) . \quad (4.61)$$

As expressões para a função de Green completa são obtidas através da solução do sistema de equações 4.31, isto é,

$$\mathcal{G}_{\sigma}^{cc}(\vec{k}, \omega_n) = \frac{1}{\xi_{\sigma}(\omega_n) - \epsilon(\vec{k})}, \quad (4.62)$$

$$\mathcal{G}_{\sigma}^{cf}(\vec{k}, \omega_n) = \frac{g_{(o)\sigma}^{cf}(\omega_n) \xi_{\sigma}(\omega_n)}{\xi_{\sigma}(\omega_n) - \epsilon(\vec{k})}, \quad (4.63)$$

$$\mathcal{G}_{\sigma}^{fc}(\vec{k}, \omega_n) = \mathcal{G}_{\sigma}^{cf}(\vec{k}, \omega_n), \quad (4.64)$$

$$\mathcal{G}_{\sigma}^{ff}(\vec{k}, \omega_n) = g_{(o)\sigma}^{ff}(\omega_n) + \frac{g_{(o)\sigma}^{fc}(\omega_n) g_{(o)\sigma}^{cf}(\omega_n) \xi_{\sigma}(\omega_n)}{\xi_{\sigma}(\omega_n) - \epsilon(\vec{k})} \quad (4.65)$$

e do sistema descrito em 4.36,

$$\Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cc}(\vec{k}, \omega_n) = \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cc}(\omega_n) + \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cc}(\omega_n) \frac{\epsilon(\vec{k})}{\xi_{\sigma}(\omega_n) - \epsilon(\vec{k})}, \quad (4.66)$$

$$\Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha fc}(\vec{k}, \omega_n) = \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha fc}(\omega_n) + \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha fc}(\omega_n) \frac{\epsilon(\vec{k})}{\xi_{\sigma}(\omega_n) - \epsilon(\vec{k})}, \quad (4.67)$$

$$\Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cf}(\vec{k}, \omega_n) = \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cf}(\omega_n) + \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cc}(\omega_n) g_{(o)\sigma'}^{cf}(\omega_n) \xi_{\sigma'}(\omega_n) \frac{\epsilon(\vec{k})}{\xi_{\sigma}(\omega_n) - \epsilon(\vec{k})}, \quad (4.68)$$

$$\Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha ff}(\vec{k}, \omega_n) = \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha ff}(\omega_n) + \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha fc}(\omega_n) g_{(o)\sigma'}^{cf}(\omega_n) \xi_{\sigma'}(\omega_n) \frac{\epsilon(\vec{k})}{\xi_{\sigma}(\omega_n) - \epsilon(\vec{k})}, \quad (4.69)$$

onde,

$$\xi_{\sigma}(\omega_n) \equiv \frac{1}{g_{(o)\sigma}^{cc}(\omega_n)} .$$

Assim, para eliminar a dependência em  $\vec{k}$ , devemos resolver somas do tipo:

$$F(\xi_\sigma) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{1}{\xi_\sigma - \epsilon(\vec{k})} \quad (4.70)$$

e

$$H(\xi_\sigma) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \frac{\epsilon(\vec{k})}{\xi_\sigma - \epsilon(\vec{k})} = \xi_\sigma F(\xi_\sigma) - 1. \quad (4.71)$$

Levando em conta a relação geral,

$$\rho^o(E) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \delta(E - \epsilon(\vec{k})),$$

pode-se reescrever a equação 4.70 na forma,

$$F(\xi) = \frac{1}{N} \sum_{\vec{k}} \int dE \frac{\delta(E - \epsilon(\vec{k}))}{\xi - E} = \int dE \frac{\rho^o(E)}{\xi - E}. \quad (4.72)$$

Escolhemos agora uma densidade de estados modelo para elétrons de condução ,

$$\rho^o(E) = \begin{cases} \frac{3}{4W} (1 - \frac{E^2}{W^2}) & |E| \leq W \\ 0 & |E| \geq W \end{cases},$$

onde  $W$  é a meia largura de banda. A integral em 4.72 toma, então , a seguinte forma:

$$F(\xi) = \frac{3}{4W} [2\xi W + (W^2 - \xi^2) \log(\frac{\xi + W}{\xi - W})]. \quad (4.73)$$

Finalmente, as funções de Green completas são dadas por:

$$\begin{aligned} \mathcal{G}_\sigma^{cc}(\omega_n) &= F(\xi_\sigma), \\ \mathcal{G}_\sigma^{cf}(\omega_n) &= g_{(o)\sigma}^{cf} \xi_\sigma(\omega_n) F(\xi_\sigma) = \mathcal{G}_\sigma^{fc}(\omega_n), \\ \mathcal{G}_\sigma^{ff}(\omega_n) &= g_{(o)\sigma}^{ff}(\omega_n) + g_{(o)\sigma}^{fc}(\omega_n) g_{(o)\sigma}^{cf}(\omega_n) \xi_\sigma(\omega_n) F(\xi_\sigma), \\ \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cc}(\omega_n) &= \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cc}(\omega_n) + \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cc}(\omega_n) H(\xi_\sigma), \\ \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha fc}(\omega_n) &= \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha fc}(\omega_n) + \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha fc}(\omega_n) H(\xi_\sigma), \\ \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cf}(\omega_n) &= \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cf}(\omega_n) + \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha cc}(\omega_n) g_{(o)\sigma}^{cf} \xi_\sigma(\omega_n) H(\xi_\sigma), \\ \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha ff}(\omega_n) &= \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha ff}(\omega_n) + \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha fc}(\omega_n) g_{(o)\sigma}^{cf} \xi_\sigma(\omega_n) H(\xi_\sigma) \end{aligned} \quad (4.74)$$

## 4.6 Cálculo de Médias Sobre um Sítio

Nesta seção mostraremos, entre outras coisas, como a parte assintótica da soma sobre frequências de Matsubara pode ser somada separadamente de forma exata. Isto permite que se efetuem cálculos em tempos computacionais razoáveis.

Valores médios de operadores de férmions em um dado tempo são obtidos, a partir de funções de Green dependentes do tempo, tomando-se o limite de tempo tendendo a zero. Esse limite é realizado de forma a preservar os operadores de aniquilação à direita dos operadores de criação. Como as equações do tipo 4.74 são dependentes de frequência, devemos primeiro realizar a transformada de Fourier inversa para obter sua dependência temporal e, posteriormente, o limite citado, isto é,

$$\begin{aligned} \langle a_{\sigma}^{\delta\dagger} a_{\sigma}^{\alpha} \rangle &= \lim_{\tau \rightarrow 0^-} T \sum_{\omega_n} \mathcal{G}_{\sigma}^{\alpha\delta}(\omega_n) e^{-i\omega_n \tau} \\ \langle n_{\sigma}^{\alpha} a_{\sigma'}^{\gamma\dagger} a_{\sigma'}^{\beta} \rangle &= \lim_{\tau \rightarrow 0^-} T \sum_{\omega_n} \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma}(\omega_n) e^{-i\omega_n \tau} \end{aligned} \quad (4.75)$$

Devido à forma assumida pelas funções de Green após a introdução de densidade de estados modelo, não é simples realizar analiticamente as somas contidas nas equações tipo 4.75. Por outro lado, se desejarmos realizar numericamente essa soma devemos averiguar sua convergência, o que faremos a seguir.

Todas as funções de Green podem ser representadas na forma análoga à de Lehmann [129]:

$$\mathcal{G}(\vec{k}, \omega_n) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \frac{\rho(\vec{k}, x)}{x - i\omega_n} .$$

Levando em conta que a integral,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dx \rho(\vec{k}, x)$$

é finita, obtém-se

$$\lim_{\omega_n \rightarrow \infty} \mathcal{G}(\vec{k}, \omega_n) \sim \frac{1}{i\omega_n} .$$

Uma soma com termos assintóticos exibindo essa tendência só converge para um valor definido quando um número infinito de termos é somado. Isto excluiria qualquer solução



numérica. Por outro lado, a soma sobre frequências de uma função de Green do tipo

$$g_{(o)}(\omega_n) = \sum_m \frac{A_m}{i\omega_n - E_m} , \quad (4.76)$$

pode ser realizada analiticamente. O método de solução consiste em identificá-la com uma integral fechada (solúvel) sobre o plano complexo cujo integrando tem polos nas frequências de Matsubara (veja por exemplo [136] à pag. 157).

As funções de Green que queremos somar (4.74) dependem de funções como  $F(\xi)$  ou  $H(\xi)$  cuja expansão em série é dada por:

$$\begin{aligned} F(\xi) &= 3 \sum_{j=1}^{\infty} \frac{1}{\xi} \left(\frac{W}{\xi}\right)^{j-1} \frac{1}{j(j+2)} \\ H(\xi) &= 3 \sum_{j=3}^{\infty} \left(\frac{W}{\xi}\right)^{j-1} \frac{1}{j(j+2)} \end{aligned} \quad (4.77)$$

onde,

$$\left| \frac{W}{\xi} \right| < 1 \quad ; \quad j = 1, 3, 5, \dots$$

e, portanto, assintoticamente como

$$\begin{aligned} \lim_{\omega_n \rightarrow \infty} F(\xi) &\sim \frac{1}{\xi} \\ \lim_{\omega_n \rightarrow \infty} H(\xi) &\sim \frac{1}{\xi^2} . \end{aligned}$$

Assim, as formas assintóticas das expressões do tipo 4.74, que devemos somar, são dadas por:

$$\lim_{\omega_n \rightarrow \infty} \mathcal{G}_{\sigma}^{cc}(\omega_n) = \lim_{\omega_n \rightarrow \infty} F(\xi_{\sigma}) \sim \frac{1}{\xi_{\sigma}} = g_{(o)\sigma}^{cc}(\omega_n) \quad (4.78)$$

$$\lim_{\omega_n \rightarrow \infty} \mathcal{G}_{\sigma}^{cf}(\omega_n) = \lim_{\omega_n \rightarrow \infty} g_{(o)\sigma}^{cf}(\omega_n) \xi_{\sigma}(\omega_n) F(\xi_{\sigma}) \sim g_{(o)\sigma}^{cf}(\omega_n) \quad (4.79)$$

$$\lim_{\omega_n \rightarrow \infty} \mathcal{G}_{\sigma}^{ff}(\omega_n) = \lim_{\omega_n \rightarrow \infty} \{g_{(o)\sigma}^{ff}(\omega_n) + g_{(o)\sigma}^{fc}(\omega_n) g_{(o)\sigma}^{cf}(\omega_n) \xi_{\sigma}(\omega_n) F(\xi_{\sigma})\} \quad (4.80)$$

$$\sim g_{(o)\sigma}^{ff}(\omega_n) \quad (4.81)$$

nesta última equação o segundo termo é proporcional a  $\omega_n^{-2}$ . Além disso, é simples verificar que

$$\lim_{\omega_n \rightarrow \infty} \Lambda_{\sigma\sigma'} \sim \Lambda_{(o)\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma} .$$

Percebe-se, a partir dessas expressões que o comportamento assintótico das funções de Green é dado somente por sua parte local. Se realizarmos a transformada de Fourier inversa sobre essas funções de Green locais e tomarmos o limite para  $\tau \rightarrow 0^-$  devemos encontrar como resultado (por definição !) a média não perturbada dos operadores de férmions empregados na função de Green, ou seja,

$$\lim_{\tau \rightarrow 0^-} T \sum_{\omega_n} g_{(o)\sigma}^{\alpha\delta}(\omega_n) e^{-i\omega_n\tau} \equiv \langle a_{\sigma}^{\delta\dagger} a_{\sigma}^{\alpha} \rangle_o$$

e

$$\lim_{\tau \rightarrow 0^-} T \sum_{\omega_n} \Lambda_{(o)\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma}(\omega_n) e^{-i\omega_n\tau} \equiv \langle n_{\sigma}^{\alpha} a_{\sigma'}^{\gamma\dagger} a_{\sigma'}^{\beta} \rangle_o .$$

Essas médias podem ser calculadas diretamente a partir dos auto- estados do hamiltoniano  $H_o$ .

Finalmente, o método que utilizamos para calcular as somas sobre frequências consiste em delas subtrair sua parte assintótica, constituída pela função de Green local, e somá-la posteriormente através do cálculo exato de médias no limite local, ou seja,

$$\begin{aligned} \langle a_{\sigma}^{\delta\dagger} a_{\sigma}^{\alpha} \rangle &= \lim_{\tau \rightarrow 0^-} T \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n\tau} (G_{(o)\sigma}^{\alpha\delta}(\omega_n) - g_{(o)\sigma}^{\alpha\delta}(\omega_n)) + \langle a_{\sigma}^{\delta\dagger} a_{\sigma}^{\alpha} \rangle_o \\ \langle n_{\sigma}^{\alpha} a_{\sigma'}^{\gamma\dagger} a_{\sigma'}^{\beta} \rangle &= \lim_{\tau \rightarrow 0^-} T \sum_{\omega_n} e^{-i\omega_n\tau} (\Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma}(\omega_n) - \Lambda_{(o)\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma}(\omega_n)) + \langle n_{\sigma}^{\alpha} a_{\sigma'}^{\gamma\dagger} a_{\sigma'}^{\beta} \rangle_o . \end{aligned} \quad (4.82)$$

Utilizando esse método os termos nas somas sobre frequências de Matsubara nas equações 4.82 tendem para zero segundo  $\omega_n^3$  e  $\omega_n^4$ , respectivamente.

Outro fator que influencia a velocidade da convergência da série é a temperatura. A diferença entre os valores sucessivos de frequência é proporcional a  $T$ .

$$\omega_{n+1} - \omega_n = \Delta\omega_n = 2\pi T , \quad (4.83)$$

implicando que para temperaturas baixas um número cada vez maior de termos deve ser somado até atingir-se um valor de  $\omega_n$  para o qual se considere desprezível a diferença entre as funções de Green completa e local.

Um tratamento que pode ser utilizado no limite de baixas temperaturas é o de aproximar a série a uma integral, pois nesse caso, usando 4.83,

$$\sum_{\omega_n} \longrightarrow \int \frac{d\omega}{2\pi T} . \quad (4.84)$$

Teríamos, então , para 4.82,

$$\langle a_{\sigma}^{\delta\dagger} a_{\sigma}^{\alpha} \rangle = \lim_{\tau \rightarrow 0^-} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega e^{-i\omega\tau} (g_{(o)\sigma}^{\alpha\delta}(\omega) - g_{(o)\sigma}^{\delta\alpha}(\omega)) + \langle a_{\sigma}^{\delta\dagger} a_{\sigma}^{\alpha} \rangle_o . \quad (4.85)$$

Com o método desenvolvido nesta seção foi possível efetuar cálculos numéricos de valores médios até temperaturas da ordem de  $10^{-5}$  vezes a largura de banda,  $W$ , o que corresponde, aproximadamente, a  $1K$ .

No próximo capítulo apresentamos o cálculo de grandezas físicas e estabelecemos comparação com os experimentos.

## Capítulo 5

# Densidade de Estados, Susceptibilidade e Calor Específico

Neste capítulo utilizamos a aproximação anteriormente desenvolvida para calcular grandezas físicas mensuráveis e estabelecer comparação com resultados experimentais bem como com resultados de outras aproximações .

### 5.1 Densidade de Estados

A densidade de estados ou função espectral  $\rho(\omega)$  é a parte imaginária da função de Green retardada local (completa) multiplicada por  $(-\frac{1}{\pi})$ . Pode-se obter informações de densidade de estados de um sistema a partir de resultados de medidas de fotoluminescência [141]). Além disso a dependência em temperatura de grandezas físicas como a susceptibilidade magnética, o calor específico, a resistividade entre outras é função da estrutura de densidade de estados. Sua interpretação física é a de uma função probabilidade. É a probabilidade de que ao adicionar-se um elétron em um sítio  $i$  o sistema ganhe ou perca energia  $w$ .

No caso de um sistema de átomos isolados a energia dos elétrons é sua energia de ligação nos diferentes níveis atômicos, que por serem estáveis, tem largura nula. Assim, a função distribuição de probabilidades é constituída de um conjunto de funções delta associadas às diferenças de níveis de energia atômicos, relacionadas às possíveis transições entre níveis

atômicos. Por outro lado, quando se calcula a densidade de estados para o sistema com perturbação ( no nosso caso o termo de 'hopping'), encontra-se uma distribuição com largura finita. A interpretação física é simples, a possibilidade de mudar de um sítio para outro, introduzida pelo 'hopping', torna finita a vida média de cada elétron em um dado sítio, alargando os níveis eletrônicos de energia. Como mencionamos anteriormente, a função de Green retardada é obtida a partir da função de Green de Matsubara pela extensão analítica  $i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta$  de forma que as densidades de estados para elétrons  $f$  ou  $c$  são dadas por:

$$\rho^f(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G^{ff}(\omega) \quad (5.1)$$

$$\rho^d(\omega) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}G^{cc}(\omega) \quad (5.2)$$

onde,

$$G^{\alpha\delta}(\omega) = \mathcal{G}^{\alpha\delta}(i\omega_n \rightarrow \omega + i\delta) \quad ,$$

com  $\mathcal{G}^{\alpha\delta}(i\omega_n)$  dado por 4.74. Passamos agora ao relato dos resultados que obivemos para a densidade de estados. Separamos a análise da maneira seguinte:

- i) O regime Kondo, onde o nível  $E$  de energia de elétrons  $f$  situa-se bem abaixo da banda, de semi-largura  $W$ . Neste caso o número de elétrons  $f$  é  $\sim$  inteiro pois a hibridização é pequena comparada a  $E$ . Utilizamos  $\frac{E}{W} = -2$ .
- ii) O regime de valência mista, onde o nível  $E$  situa-se dentro da banda, próximo do nível de Fermi (que fica próximo de zero se a ocupação média for de duas partículas por sítio), neste caso a energia de hibridização é comparável á energia do nível  $f$  e seu número médio é fracionário. Utilizamos, nesse caso,  $\frac{E}{W} = -0.1$ .

Além disso, dentro de cada regime separamos duas situações :

- a) O caso simétrico, no qual  $2E + U = 0$ .
- b) O caso não-simétrico, no qual  $2E + U > 0$ .

No caso simétrico existe igualdade entre as energias dos estados de uma e três partículas; se associarmos um buraco ao elétron que falta no estado de três partículas, teremos uma simetria partícula-buraco com igualdade de energias dos possíveis estados correspondentes de partícula e buraco bem como dos coeficientes dos auto-estados correspondentes. Uma simetria semelhante é exibida pelos estados de zero e quatro partículas, uma consequência direta dessa simetria é que o potencial químico permanece sempre em zero, independentemente da temperatura. Além disso, para esse conjunto de parâmetros cumprem-se as relações corretas de líquido de Fermi [105]. A desvantagem dessa situação é que forma-se um ‘gap’ ao nível de Fermi e as propriedades dependentes da superfície de Fermi anulam-se a baixas temperaturas. Por essa razão estudamos também o caso não simétrico.

Em cada um desses casos mantivemos a média de duas partículas por sítio ajustando o potencial químico de forma auto-consistente. Isto é efetuado arbitrando um valor inicial para o potencial químico, calculando o número de elétrons  $f$  e  $c$  através da soma sobre frequências descrita na seção 4.6. De posse deste número corrige-se o potencial químico e recalcula-se o número de elétrons na forma citada. Procede-se assim até obter o número de elétrons desejado, neste caso, 2.

A tabela 5.1 ilustra esquematicamente as energias atômicas no caso Kondo simétrico, na análise da densidade de estados é interessante manter em mente que os pólos da função de Green atômica,  $g_o^{\alpha\delta}$ , recaem sobre energias de transição entre estados que diferem de uma partícula.

A figura 5.1 mostra a densidade de estados de elétrons  $f$  e  $c$  para o caso simétrico, hibridização  $V = 0.3$ , a temperaturas muito baixas  $T = 0.002$  (é importante salientar que esses valores estão normalizados à semi-largura de banda  $W$ ). Os picos  $f$  estreitos e intensos que aparecem na região de  $\omega \sim -2$  e  $\omega \sim 2$  correspondem no limite atômico às transições  $|\psi_{10}\rangle \rightarrow |\psi_2\rangle$  e entre  $|\psi_{14}\rangle \rightarrow |\psi_{10}\rangle$ , respectivamente. Há também transições análogas dos estados degenerados em energia  $|\psi_3\rangle$  e  $|\psi_{15}\rangle$  que possuem spin  $\downarrow$  para o estado fundamental (veja a tabela de auto-estados na seção 4.3). A presença de elétrons  $c$  (linha pontilhada na figura) junto a esses picos deve-se ao caráter híbrido desses estados.

0 partículas	1 partícula	2 partículas	3 partículas	4 partículas
		<u><math>E_9</math></u>		
	<u><math>E_4, E_5</math></u>		<u><math>E_{14}, E_{15}</math></u>	
<u><math>E_0</math></u>		<u><math>E_{11}</math></u>		<u><math>E_{16}</math></u>
		<u><math>E_6, E_7, E_8</math></u>		
	<u><math>E_2, E_3</math></u>		<u><math>E_{12}, E_{13}</math></u>	
		<u><math>E_{10}</math></u>		

Tabela 5.1: Esquema da energia dos níveis atômicos no caso Kondo simétrico. Referente à tabela 4.1.

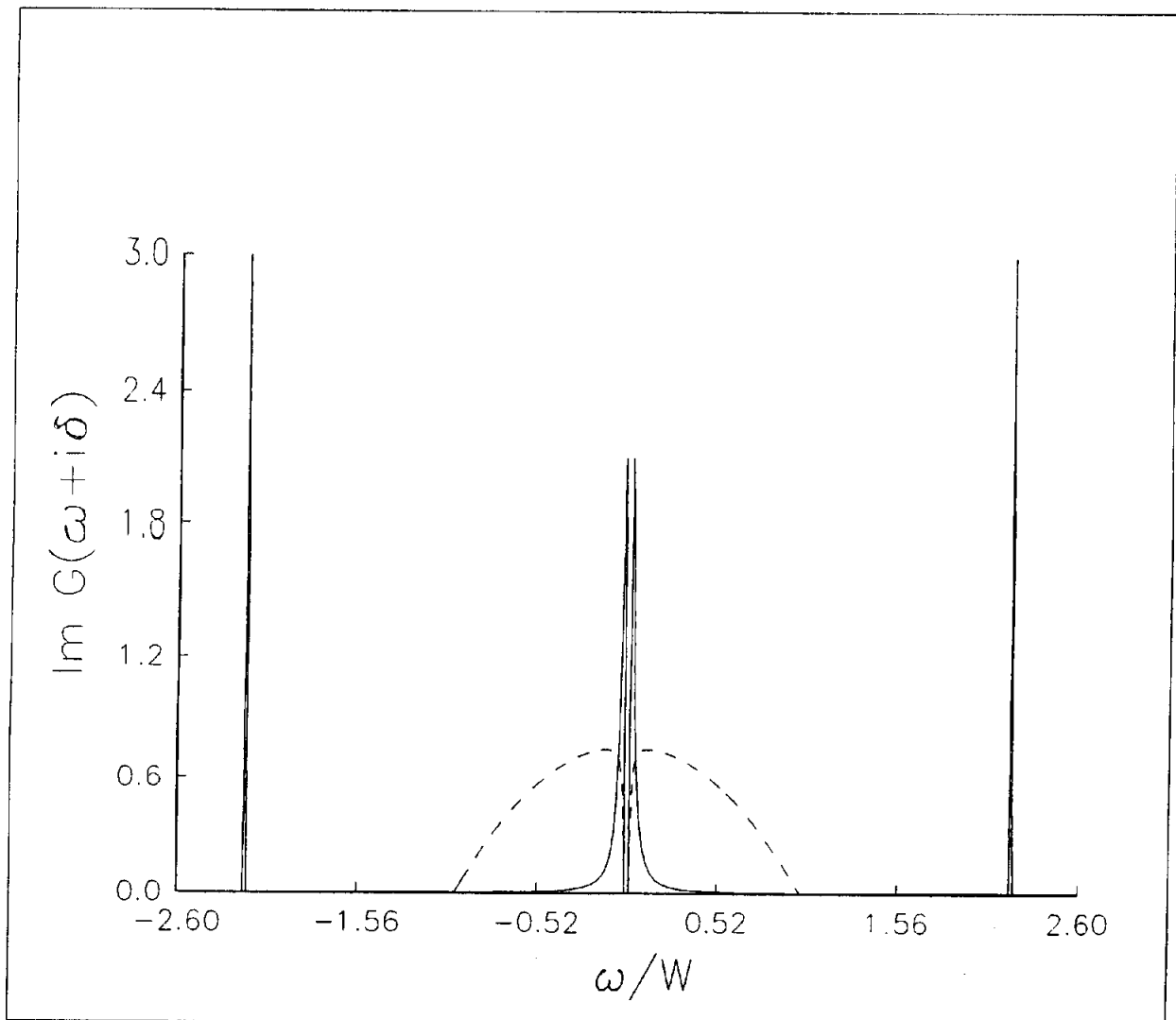


Figura 5.1: Densidade de estados eletrônicos no caso simétrico com  $E = -2$ ,  $V = 0.3$  e  $T = 0.002$ . A linha pontilhada representa os elétrons  $c$  e a contínua os elétrons  $f$ .

Além disso a possibilidade de perda de um elétron  $c$  para outro sítio da rede, induzida pela presença da perturbação, torna a vida média desses estados finita o que confere uma pequena largura aos picos.

A região  $|\omega| \leq 1$  mostra essencialmente a banda de elétrons  $c$  com dois picos  $f$  estreitos e acentuados. A origem dessa estrutura dentro da nossa aproximação é a seguinte: na ausência de perturbação temos nesta região dois picos acentuados, com caráter híbrido, devidos às transições entre os estados  $|\psi_{10}\rangle \rightarrow |\psi_2\rangle$  (que resultam nos picos abaixo da banda) e às transições entre os estados  $|\psi_{12}\rangle \rightarrow |\psi_{10}\rangle$  (que resultam nos picos acima da banda). A separação desses picos ou o 'gap' entre eles decorre do efeito da hibridização



sobre os diferentes estados atômicos de uma, duas ou três partículas. O estado fundamental (com duas partículas),  $|\psi_{10}\rangle$ , com energia,  $E_{10}$ , tem sempre energia da ordem de  $V^2/|E|$  abaixo dos estados de uma e três partículas com energias, respectivamente,  $E_2$  e  $E_{12}$ , pelo menos para pequenas hibridizações .

A introdução do 'hopping' causa um alargamento nesses picos, o gap é preservado para hibridizações não nulas e pode-se estabelecer uma analogia perfeita entre o papel da hibridização em nossa aproximação e o papel da repulsão de Coulomb local (que Hubbard representa por  $I$ ) na aproximação de Hubbard [125] ao hamiltoniano de uma banda, conhecida como aproximação de Hubbard I. A analogia pode ser estabelecida no sentido que para cada pólo da função de Green corresponde uma projeção da densidade de estados não perturbada na densidade de estados de quasi-partícula. E no sentido de que para repulsão nula (no nosso caso hibridização nula) fecha-se o 'gap' obtendo-se uma banda usual de elétrons  $c$  (no nosso caso, para hibridização nula, teríamos essa mesma banda e um nível  $f$  localizado).

Pode-se observar na figura 5.1 que o alargamento não é tão intenso nos picos  $f$  como nos picos  $c$  porque os estados envolvidos nas transições permutam majoritariamente elétrons  $c$ . É importante mencionar que estamos tratando nessa figura de uma temperatura bastante baixa (isto é,  $T \ll V^2/E$ ) de forma que os picos devido às transições entre estados de maior energia não aparecem.

O resultado que mostramos na figura 5.1 para a densidade de estados podem ser utilizados na interpretação dos dados experimentais obtidos a baixa temperatura em  $CeCu_2Si_2$  e  $CeAl_3$ . Inicialmente, para explicar o comportamento da susceptibilidade estática ou do calor específico, foi sugerido que as anomalias observadas são devidas à posição específica do nível  $4f$  próximo ao nível de Fermi e de sua pequena largura [31]. Sabe-se atualmente através de estudos de espectroscopia [35] que a banda  $4f$  encontra-se  $\sim 2eV$  abaixo do nível de Fermi, o que seria equivalente a  $\omega \sim -1.0$  na fig.5.1. Na abordagem que propusemos ao hamiltoniano modelo surgem picos estreitos na vizinhança do nível de Fermi apenas como consequência do tratamento exato dispensado à hibridização . De forma que os picos  $4f$

podem ser mantidos bem abaixo do nível de Fermi em consonância com os resultados de espectroscopia.

Assim, os picos  $f$  na densidade de estados próximos ao nível de Fermi surgem naturalmente como efeito da hibridização. Uma alta densidade de estados ao nível de Fermi associada ao problema de rede Kondo ou da impureza é usualmente mencionado na literatura sob o nome de ressonância Kondo [93] ou ressonância de Abrikosov-Suhl [17], [18]. Outros trabalhos teóricos que lograram encontrar uma densidade de estados em concordância qualitativa com a que encontramos foram realizados por Coleman [144], Fedro [145], Grewe [146], Martin [147],[148], Tachiki [149] e Yoshimori [122]. Esses picos são responsáveis pela anomalias no calor específico e na susceptibilidade magnética, como veremos mais adiante.

O efeito da temperatura sobre a densidade de estados no caso assimétrico pode ser visto na figura 5.2 que mostra um detalhe da região central de densidade de estados para quatro temperaturas diferentes. Para temperaturas crescentes observa-se o surgimento de dois novos picos ao lado dos anteriores diminuindo a área ocupada pelos primeiros. Esses novos picos tem origem em transições dos estados de duas partículas  $|\psi_6\rangle$   $|\psi_7\rangle$   $|\psi_8\rangle$  para os estados de uma e três partículas. Esses estados compõe o triplete de spin 1 que possui energia mais alta que o estado fundamental devido à impossibilidade de hibridização dos elétrons  $f$  e  $c$  por possuírem o mesmo spin. No caso assimétrico, representado na figura 5.2, inicialmente surgem picos em energias  $\omega < 0$  a temperatura  $T \sim 0.01$ , correspondendo às transições entre os estados do triplete de duas partículas e os estados de três partículas. Aumentando a temperatura para  $T \sim 0.02$  surgem picos adicionais devido às transições entre os estados do triplete e os de uma partícula. Para temperaturas ainda maiores ocorrem ainda outras transições que não aparecem na região central enfocada pela fig. 5.2. Essas novas transições diminuem ainda mais o peso dos pólos da região próxima ao nível de Fermi. Isto pode ser observado pela redução expressiva da área sob os picos quando  $T \sim 0.2$ . Obtivemos também resultados semelhantes para a densidade de estados no caso da impureza Kondo [121]. A diferença é que nesse caso não há 'gap' na ressonância Kondo

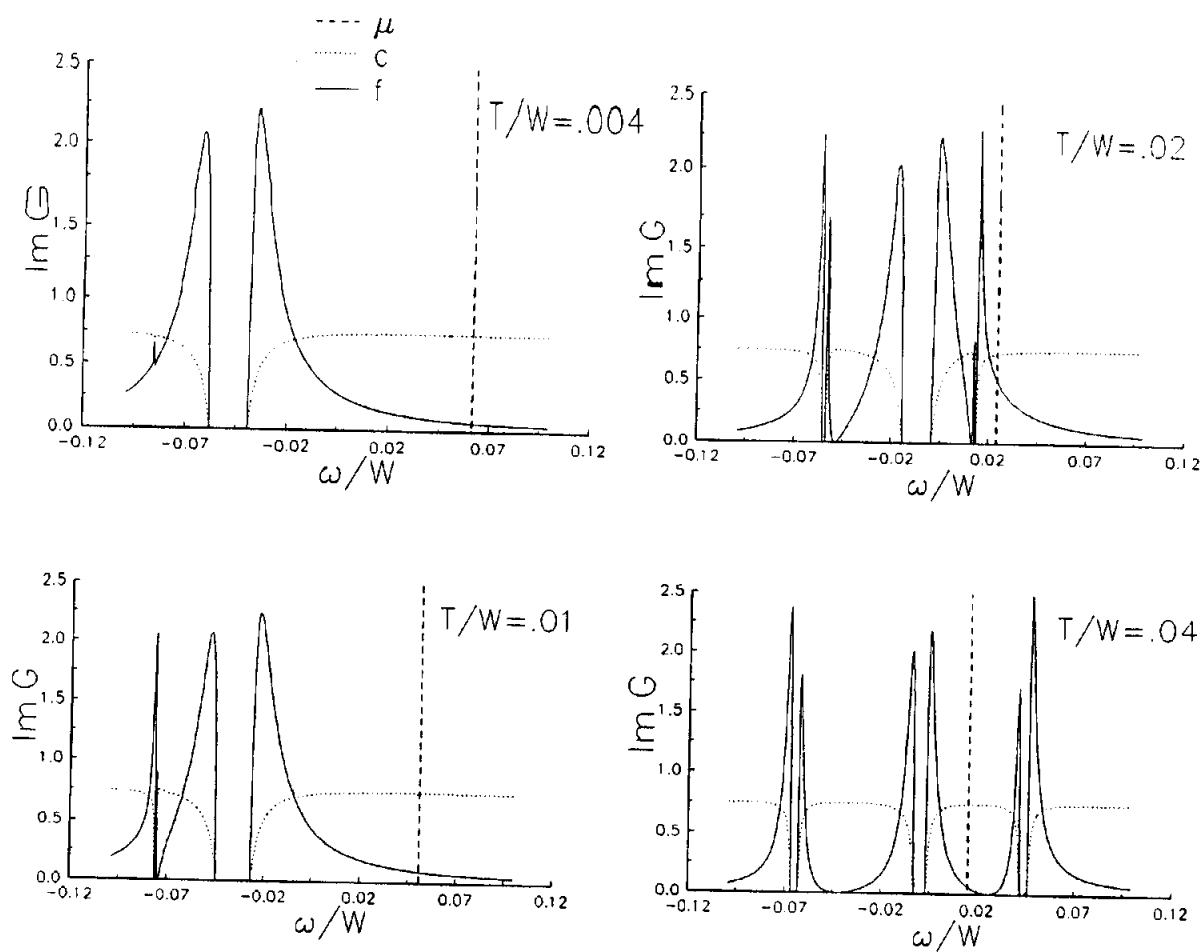


Figura 5.2: Região central de densidade de estados eletrônicos para temperaturas crescentes no caso assimétrico,  $E = -2$ ,  $U = 6$  e  $V = 0.3$ .

e a redução da área sob essa ressonância, com o aumento da temperatura, é bem mais efetiva.

No caso simétrico ocorre um comportamento semelhante com a diferença de que os dois novos picos surgem simultaneamente a medida que a temperatura aumenta.

No caso de valência mista a relação  $V/E$  é de importância central para a análise. Se  $V/E \ll 1$  mantém-se uma estrutura semelhante á do caso Kondo, com dois picos em torno de  $E$  e  $E + U$ , além do pico central devido à hibridização. A diferença é que, neste caso, o nível  $f$  encontra-se dentro da banda. O resultado obtido com este conjunto de parâmetros pode ser utilizado para elucidar a controvérsia surgida na literatura a respeito da posição do nível  $4f$  [31] em compostos de  $Ce$  de valência mista. Ocorre que, utilizando a posição de nível  $4f$  como parâmetro ajustável para interpretar os resultados experimentais de ‘baixa energia’ (como susceptibilidade magnética, calor específico, resistividade e espalhamento quasi-elástico de nêutrons) encontra-se concordância entre dados experimentais e cálculos teóricos quando se utiliza um nível  $4f$  próximo ao nível de Fermi e com largura  $0.01eV$  (normalizado à largura de banda resultaria em  $E = 0.0025$ ). Por outro lado, estudos espectroscópicos de ‘alta energia’ usando fotoemissão de raios- $X$ , absorção  $L_{III}$  e fotoemissão ressonante (veja por exemplo [151]), indicam uma largura de  $0.1 - 1eV$  para o nível  $4f$ , localizado  $1 - 2eV$  abaixo do nível de Fermi. Além disso, estudos com aniquilação de pósitrons [142], [143] e de espalhamento Compton [150] sugerem uma hibridização da ordem de  $0.01eV$ . Certamente, estes últimos resultados são compatíveis com a função espectral que obtemos para conjunto de parâmetros no qual  $V/E \ll 1$  no sentido que o pico central pode responder pelos resultados de ‘baixa energia’ e o pico  $4f$  pelos resultados de ‘alta energia’.

No caso de  $V/E \sim 1$  a estrutura de picos descrita acima desaparece dando lugar à que é mostrada na figura 5.3. Neste caso, a baixas temperaturas, temos dois picos centrais separados por um ‘gap’ de hibridização. Este ‘gap’ localiza-se logo abaixo do nível de Fermi. Além desses picos há também dois outros situados em energias em torno de  $U$  que não são mostrados na figura. O efeito da temperatura, mostrado nesta mesma figura, é

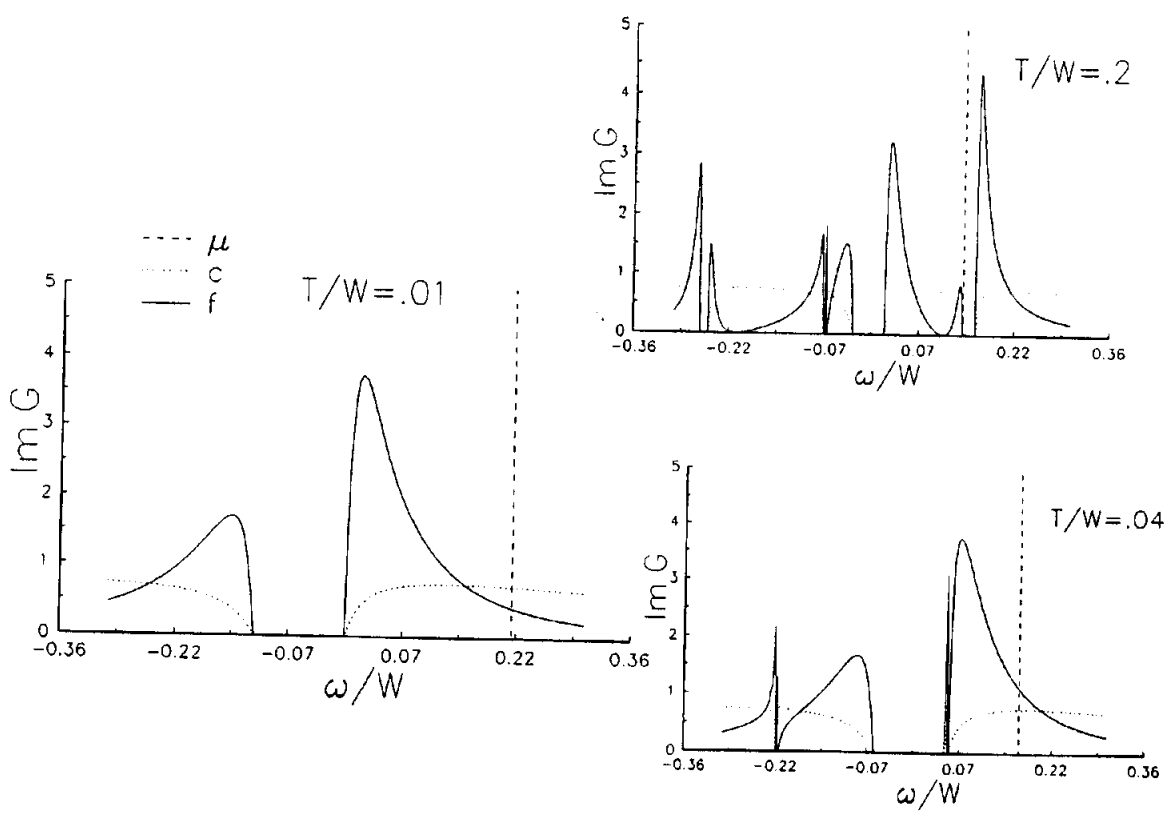


Figura 5.3: Densidade de estados em valência mista para diferentes temperaturas. Os parâmetros da figura são:  $E = -0.1$ ,  $U = 2$  e  $V = 0.3$ .

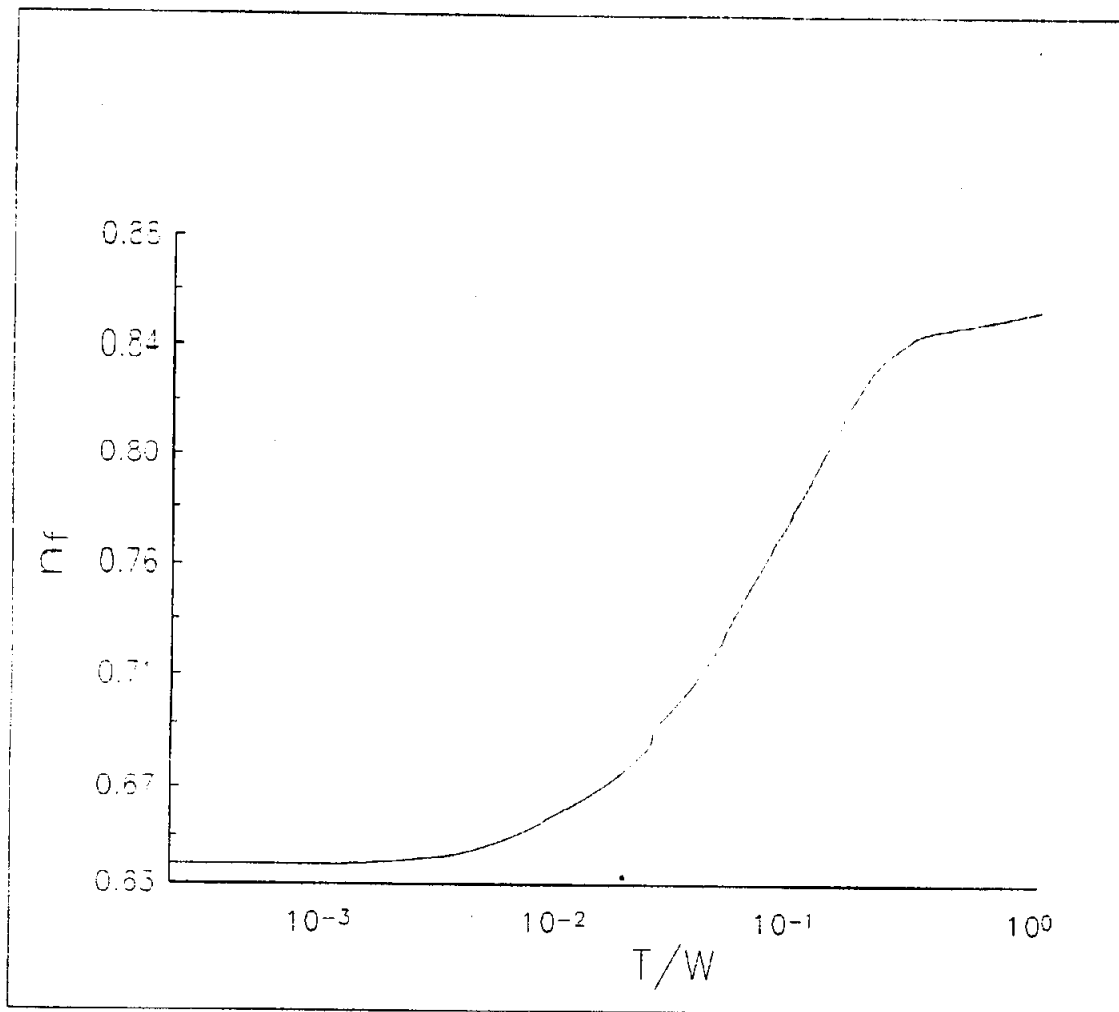


Figura 5.4: Transição de valência no regime de valencia mista. Os parâmetros da figura são  $E = -1$ ,  $U = 2$  e  $V = 0.3$ .

semelhante ao que ocorre no caso Kondo, verificando-se um aumento na complexidade da densidade de estados devido à possibilidade de novas transições eletrônicas e consequente redução da área de cada pico.

A temperatura pode induzir uma alteração no número médio de elétrons  $f$  ou  $c$ , ou seja, uma alteração na valência. A figura 5.4 mostra a variação no número de elétrons  $f$  com a temperatura no caso de  $E = 0.1$ ,  $V = 0.3$  e  $U = 2$ , onde ocorre um aumento do número médio de elétrons  $f$  com a temperatura. Uma transição desta espécie ocorre com o  $Ce$  (vide figura 2.7) que com aumento de temperatura passa da fase  $\alpha$  para a fase  $\gamma$ , sob pressões inferiores a  $20k_B$  com aumento na localização eletrônica. Esse resultado é também obtido pelo modelo RFK [76] onde um aumento na localização eletrônica com temperatura é obtido devido ao termo de entropia magnética presente na minimização da energia livre.

Em resumo podemos afirmar que a densidade de estados apresenta um pico Kondo no

nível de Fermi o que é um bom sintoma na descrição de sistemas Kondo. Os 'gaps' que aparecem em qualquer temperatura são provavelmente decorrência da aproximação que tomamos sendo irrelevantes no caso de grandezas associadas à integral de densidade de estados. Nas seções que seguem calcularemos a susceptibilidade magnética estática e o calor específico e comparamos com os resultados experimentais.

## 5.2 Susceptibilidade Magnética Estática

A susceptibilidade estática magnética pode ser definida pela relação ,

$$\chi = -\frac{d^2\Omega}{dh^2}, \quad (5.3)$$

onde  $\Omega$  é o potencial termodinâmico e  $h$  é o campo magnético externo. O potencial termodinâmico é dado por

$$\Omega = -k_B T \log Z, \quad (5.4)$$

onde  $Z$  é a função grande-partição ,

$$Z = \text{Tr} e^{-\beta(H-\mu N)}, \quad (5.5)$$

e o hamiltoniano  $H$  inclui um termo que acopla o sistema ao campo externo,

$$H = H_o + g\mu_B h \sum_i S_{iz}, \quad (5.6)$$

sendo  $S_{iz}$  o operador de spin no sítio  $i$ ,  $g$  o fator de Landé e  $\mu_B$  o magneton de Bohr.

O operador de spin  $S_{iz}$  pode ser relacionado à ocupação eletrônica no sítio  $i$ ,

$$S_{iz} = \frac{1}{2}(n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow}). \quad (5.7)$$

No presente problema a ocupação é devida a elétrons  $f$  ou  $c$ , de forma que

$$n_{i\uparrow} = n_{i\uparrow}^f + n_{i\uparrow}^c. \quad (5.8)$$

Neste trabalho, estamos interessados na susceptibilidade estática a campo nulo e na derivação que segue usamos o fato que os auto-estados do sistema são os mesmos com ou sem campo externo, pois

$$[H, H_o] = 0, \quad (5.9)$$

implicando que

$$\frac{d\langle A \rangle}{dh} = \left\langle \frac{dA}{dh} \right\rangle. \quad (5.10)$$



Assim, as equações 5.3 a 5.10 resultam em

$$\chi_i = -\frac{g\mu_B}{2} \frac{d}{dh} \langle n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow} \rangle |_{h=0}, \quad (5.11)$$

ou, ainda

$$\chi_i = \frac{g^2 \mu_B^2 \beta}{4} \langle (n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow})^2 \rangle. \quad (5.12)$$

Esta última expressão pode ser ainda simplificada porque o sistema é paramagnético

$$\langle n_{i\uparrow} - n_{i\downarrow} \rangle |_{h=0} = 0.$$

Para obter a susceptibilidade optamos por calcular numericamente a derivada em 5.11 (no apêndice descrevemos duas abordagens diferentes para o cálculo da susceptibilidade), pois os valores médios para a ocupação de sítio saem diretamente da função de Green,

$$\langle n_{i\uparrow} \rangle = \lim_{\tau \rightarrow 0^-} T \sum_{\alpha \omega_n} \mathcal{G}_{i\uparrow}^{\alpha\alpha}(\omega_n) e^{-i\omega_n \tau} \quad (5.13)$$

e, portanto,

$$\chi_i = -\lim_{\delta h \rightarrow 0} \lim_{\tau \rightarrow 0^-} \frac{1}{\delta h} \{ \mathcal{G}_{i\uparrow}^{ff} - \mathcal{G}_{i\downarrow}^{ff} + \mathcal{G}_{i\uparrow}^{cc} - \mathcal{G}_{i\downarrow}^{cc} \}. \quad (5.14)$$

Essas funções de Green foram determinadas da maneira descrita na seção anterior, ressaltando-se o fato de acrescentarmos o termo  $g\mu_B h S_z$  ao hamiltoniano do problema alterando infinitesimalmente os auto-valores atômicos e removendo as degenerescências.

As figuras 5.5 ( $\chi \times \log T$ ) e 5.6 ( $\log \chi \times \log T$ ) mostram o comportamento da susceptibilidade estática com a temperatura, para três diferentes valores de hibridização, no caso Kondo simétrico com  $E = -2$ . Na região de altas temperaturas observa-se um comportamento tipo Curie-Weiss (claramente representado pela reta na figura 5.6). Na região de temperaturas intermediárias,  $T \sim 1$ , há um máximo que, no caso de hibridização pequena ( $V \sim 0.1$ ), é seguido por um segundo pico a temperaturas muito baixas. Para temperaturas ainda mais baixas a susceptibilidade é nula como era de se esperar pois, para tais temperaturas, apenas os elétrons ao nível de Fermi colaboram para a susceptibilidade e no caso simétrico há um 'gap' no nível de Fermi. Dentro da nossa abordagem o comportamento a temperaturas intermediárias decorre da gradativa exclusão dos estados  $|\psi_6\rangle$ ,  $|\psi_7\rangle$  e  $|\psi_8\rangle$

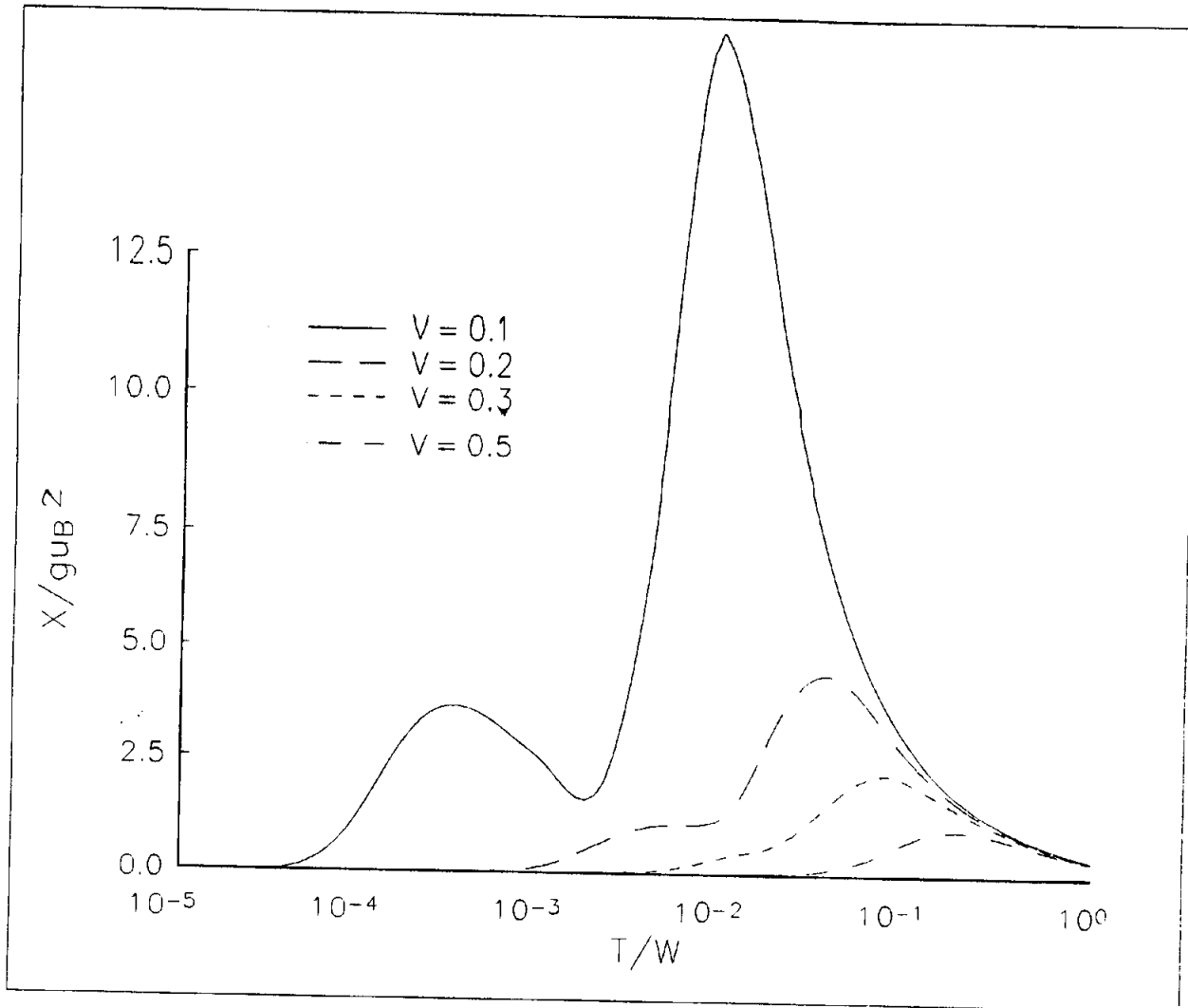


Figura 5.5: Susceptibilidade estática como função da temperatura no caso Kondo simétrico para três diferentes valores de hibridização .

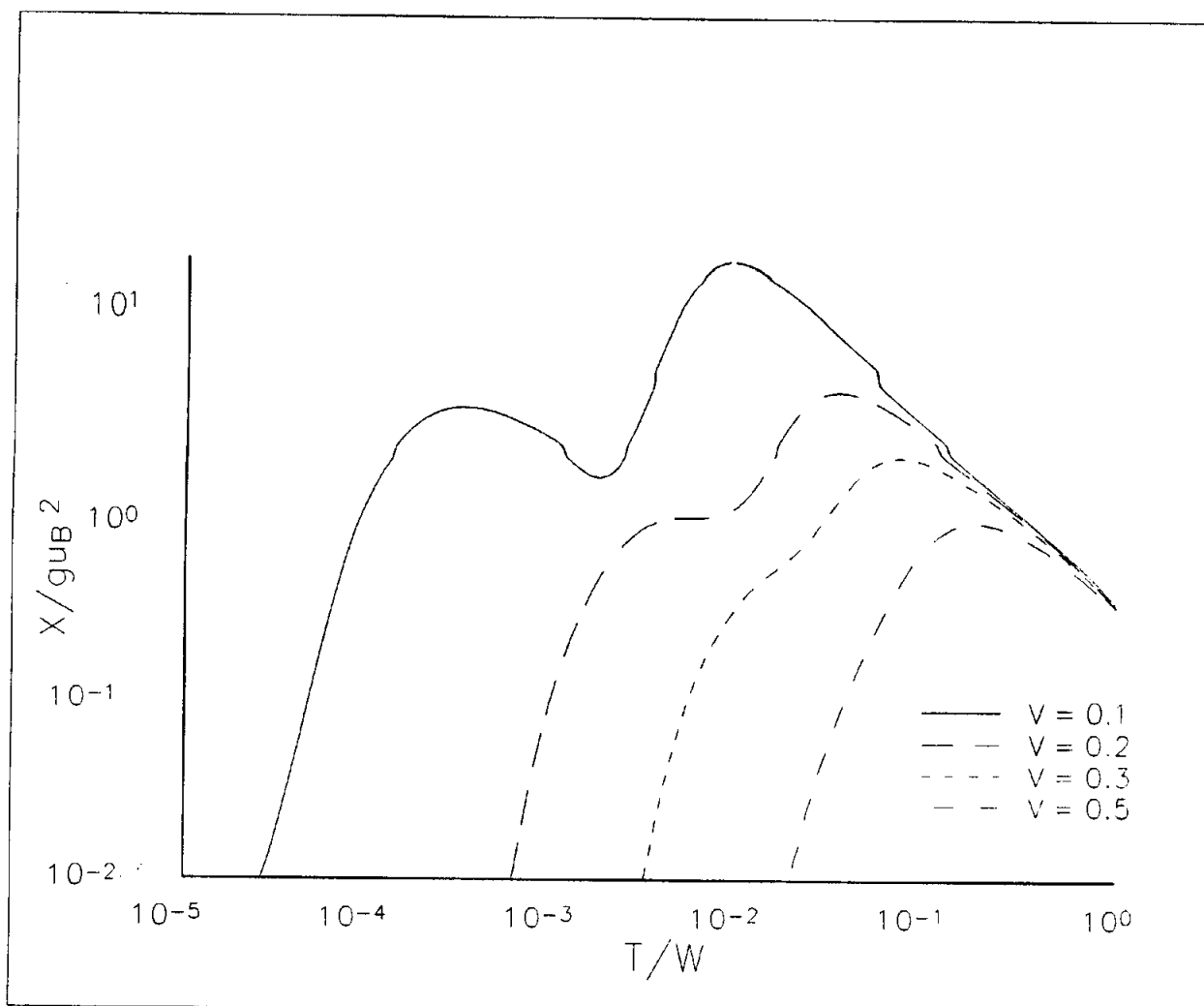


Figura 5.6: Logaritmo da susceptibilidade estática como função do logaritmo da temperatura no caso Kondo simétrico para três diferentes valores de hibridização .

(tripleto de spin 1) na composição da função de Green. O comportamento verificado a temperaturas muito baixas depende basicamente da hibridização e do fato que nesse caso simétrico o nível de Fermi recai sobre o ‘gap’ na densidade de estados. No caso de hibridização elevada  $V \sim 0.5$ , o ‘gap’ é largo, a exclusão do tripleto ocorre a temperaturas mais altas e a possível contribuição tipo Pauli dos elétrons itinerantes é nula, pois não há elétrons na vizinhança do nível de Fermi. Já no caso de hibridização pequena, o ‘gap’ é bem menor e os picos de ocupação eletrônica em volta do nível de Fermi tornam-se relevantes, produzindo o máximo observado a baixas temperaturas. Deve-se notar, também, que existe um comportamento intermediário a esses extremos com a formação de um ‘ombro’ após o primeiro pico para hibridizações  $V = 0.2$  e  $V = 0.3$ . Na figura 5.7 comparamos as susceptibilidades atômica e de banda. Pode-se verificar que o pico a temperaturas intermediárias é de natureza local por ocorrer tanto na susceptibilidade atômica quanto na susceptibilidade de banda. O pico a baixas temperaturas, sendo de natureza itinerante, ocorre apenas na susceptibilidade de banda.

As figuras 5.8 e 5.9 mostram o comportamento da susceptibilidade no caso Kondo não simétrico,  $E = -2$  e  $U = 6$ , para diferentes hibridizações. O comportamento geral da susceptibilidade é o mesmo do caso simétrico. Há, no entanto, uma importante diferença no comportamento a baixas temperaturas onde se observa uma susceptibilidade constante, tipo Pauli. Esse comportamento a baixas temperaturas é consequência de uma densidade de estados finita ao nível de Fermi. Na figura 5.10 comparam-se as susceptibilidades atômica e de banda. Com base nesta figura pode-se confirmar a natureza atômica do ‘ombro’ que surge a baixas temperaturas e a natureza itinerante da susceptibilidade constante que aparece a temperaturas ainda mais baixas.

Um comportamento qualitativamente similar ao acima descrito para a susceptibilidade magnética pode ser encontrado experimentalmente em compostos de *Ce*, como o  $CeAl_3$  e o  $CeCu_6$ , que estão entre os primeiros compostos de férmions pesados estudados experimentalmente. A susceptibilidade do  $CeAl_3$  apresenta um pico largo em  $0.7K$  [68] e um segundo pico a temperaturas mais altas que aparece como um ‘ombro’ no gráfico  $\chi^{-1} \times T$

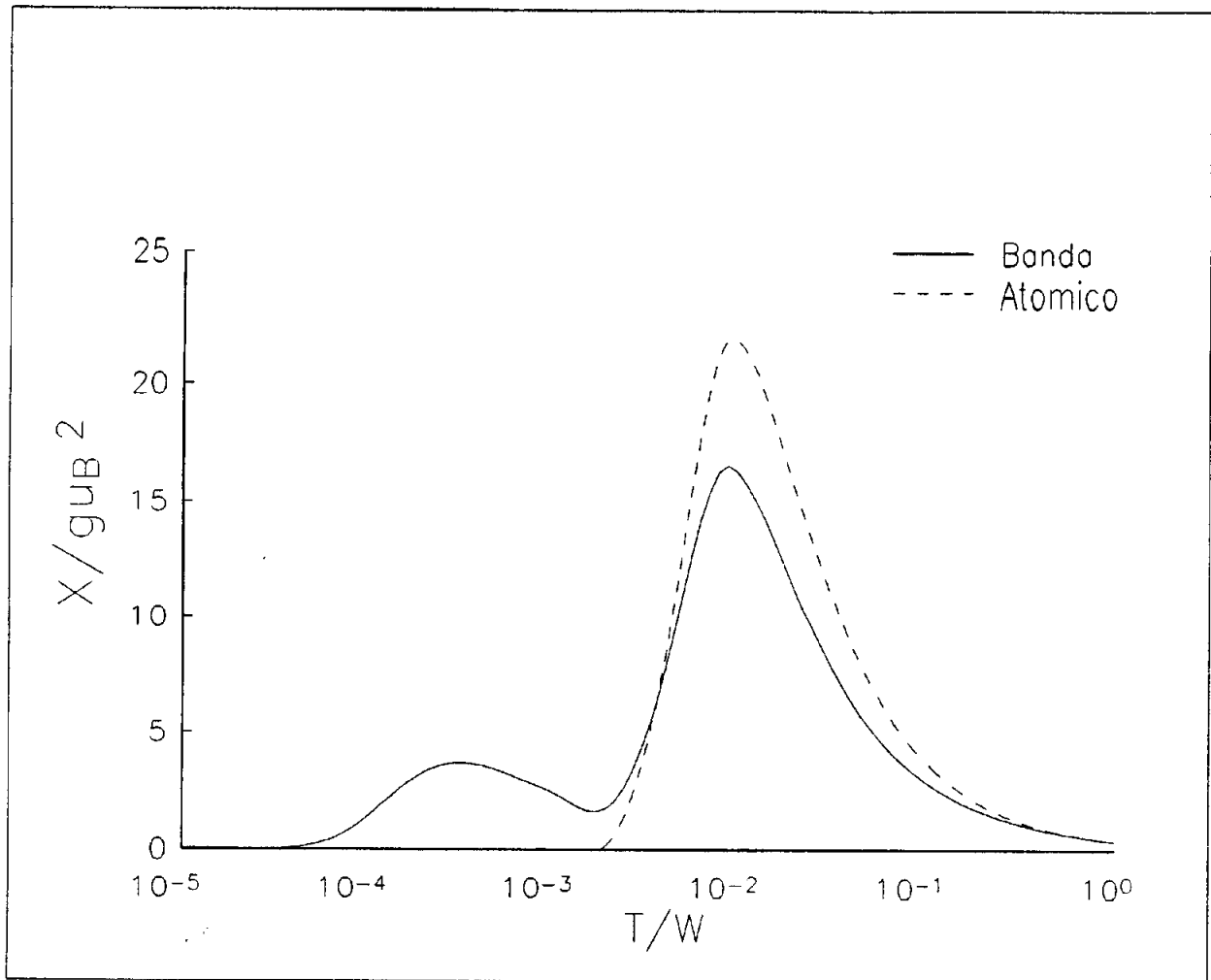


Figura 5.7: Comparação entre as susceptibilidades atômica e de banda  $\times$  temperatura no caso Kondo simétrico para hibridização  $V = 0.1$ .

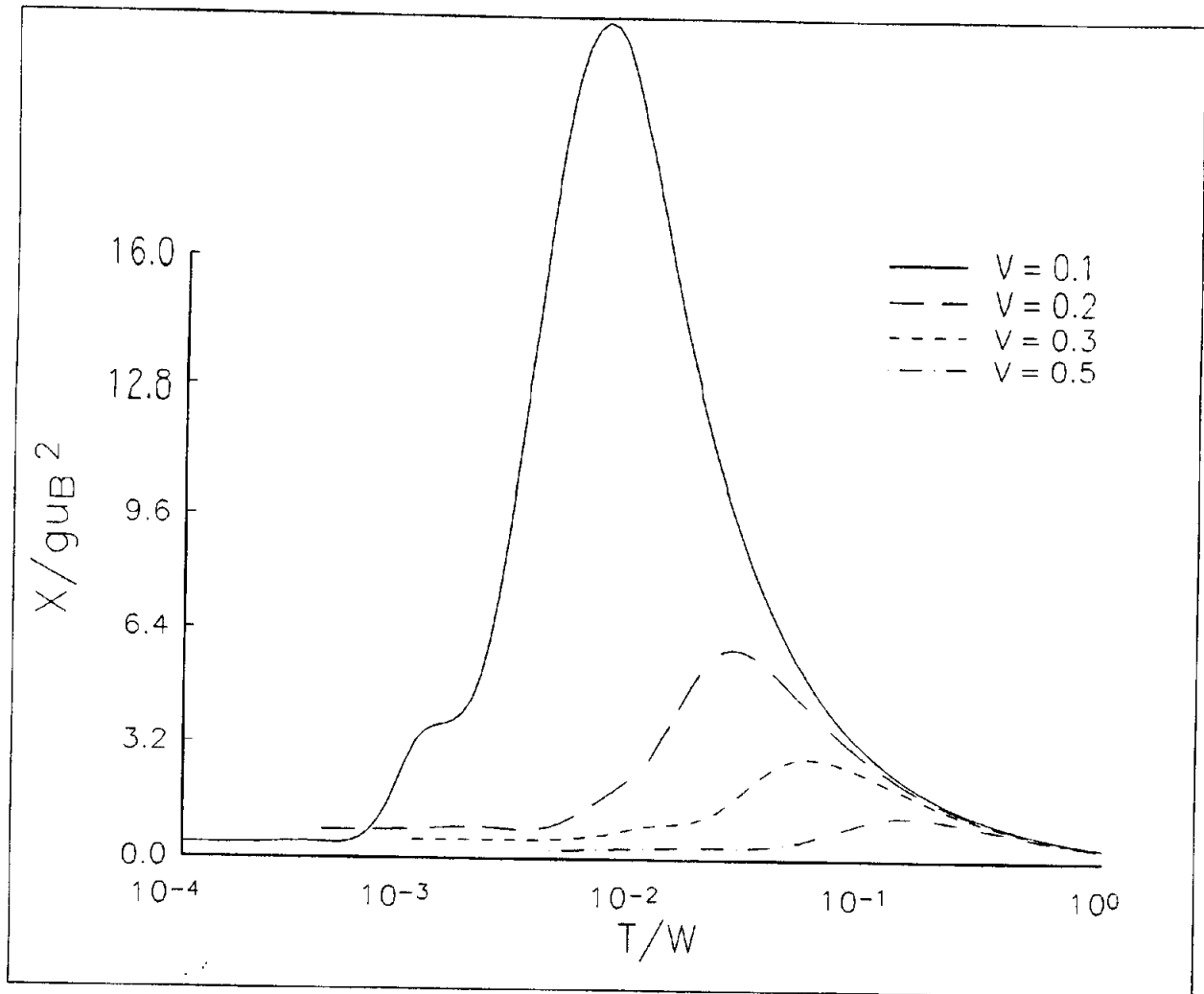


Figura 5.8: Susceptibilidade estática como função do logaritmo da temperatura no caso Kondo não-simétrico para três diferentes valores de hibridização .

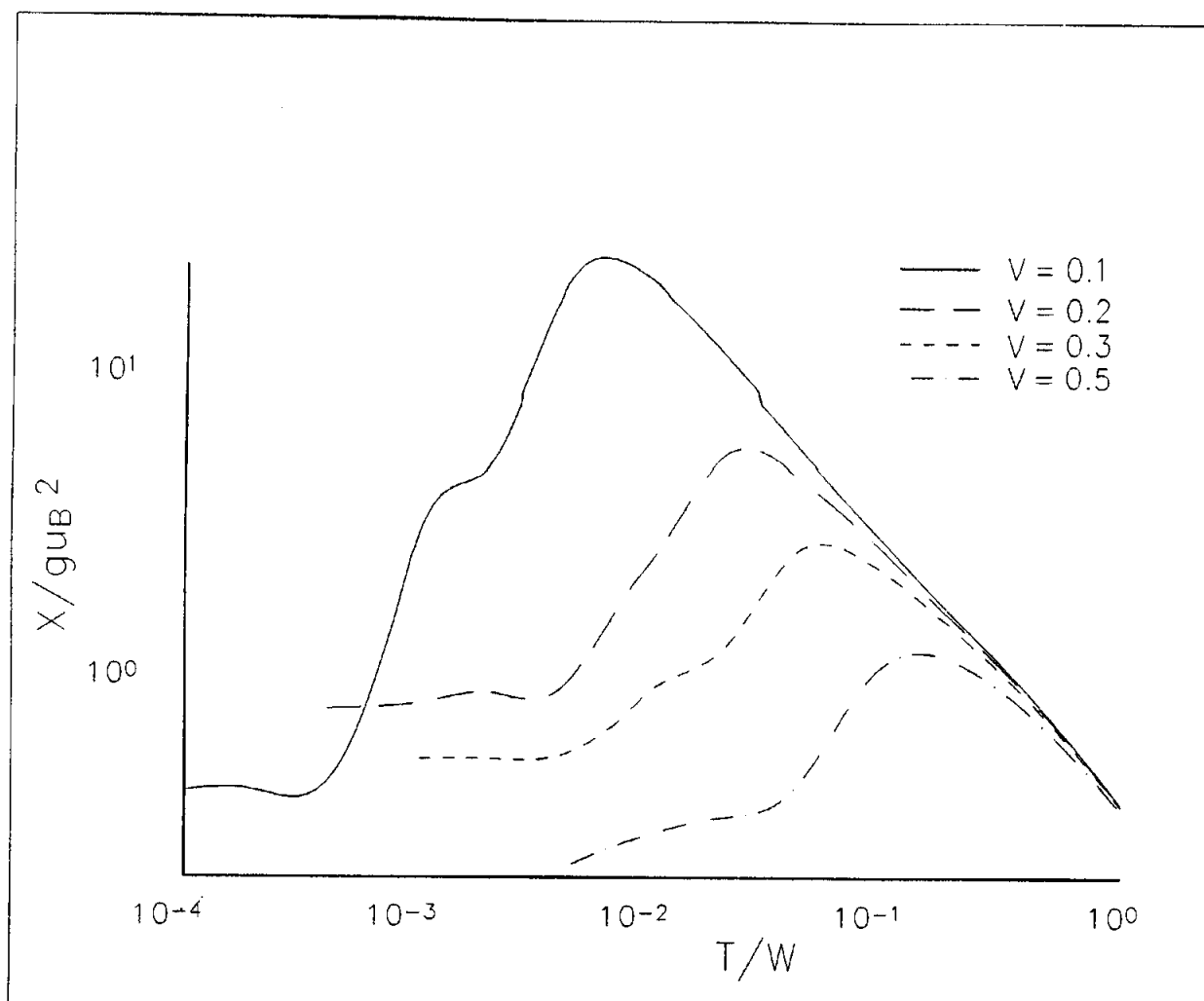


Figura 5.9: Logarítmo da susceptibilidade estática como função do logarítmo da temperatura no caso Kondo não-simétrico para três diferentes valores de hibridização .

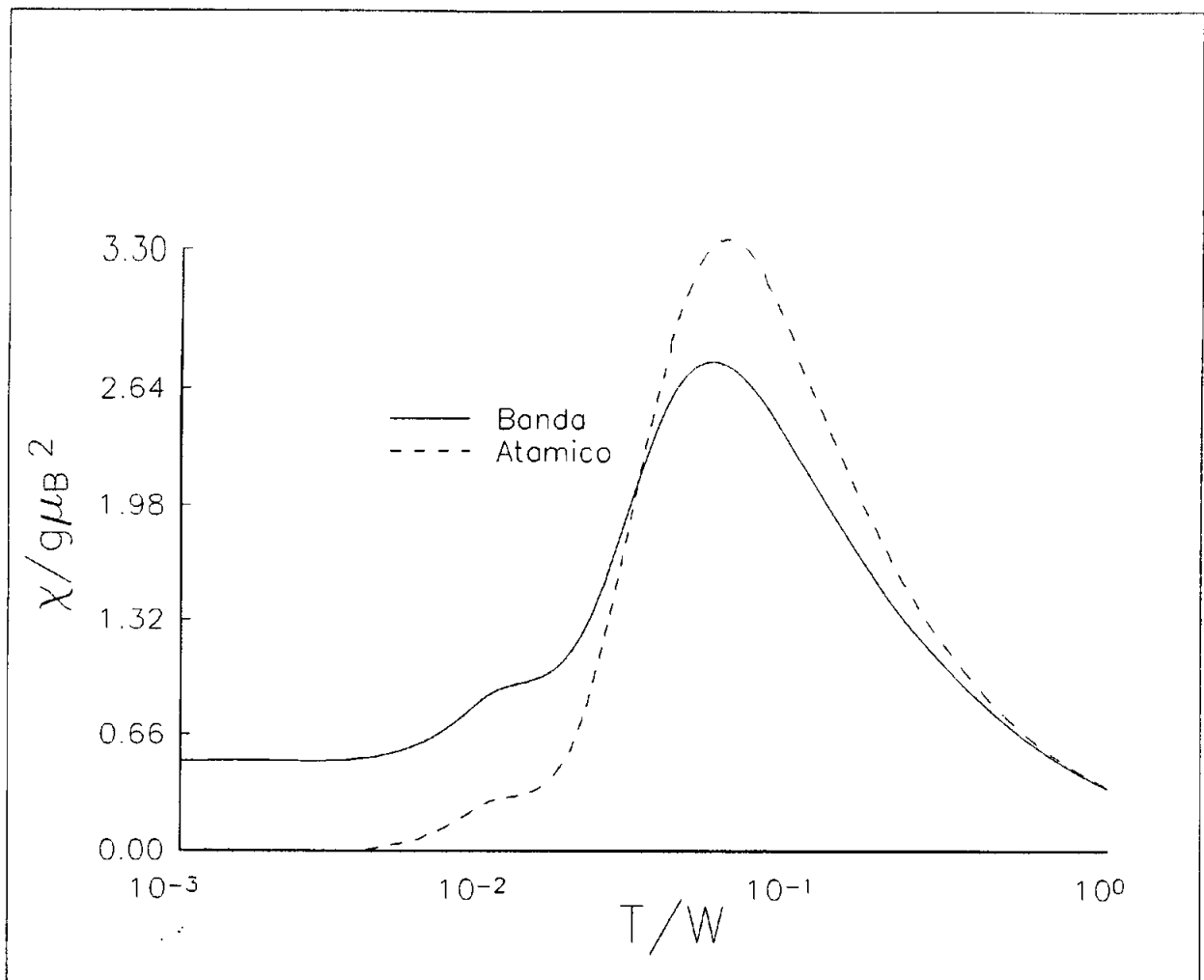


Figura 5.10: Comparação entre as susceptibilidades atômica e de banda  $\times$  temperatura no caso Kondo não-simétrico para hibridização  $V = 0.3$ .



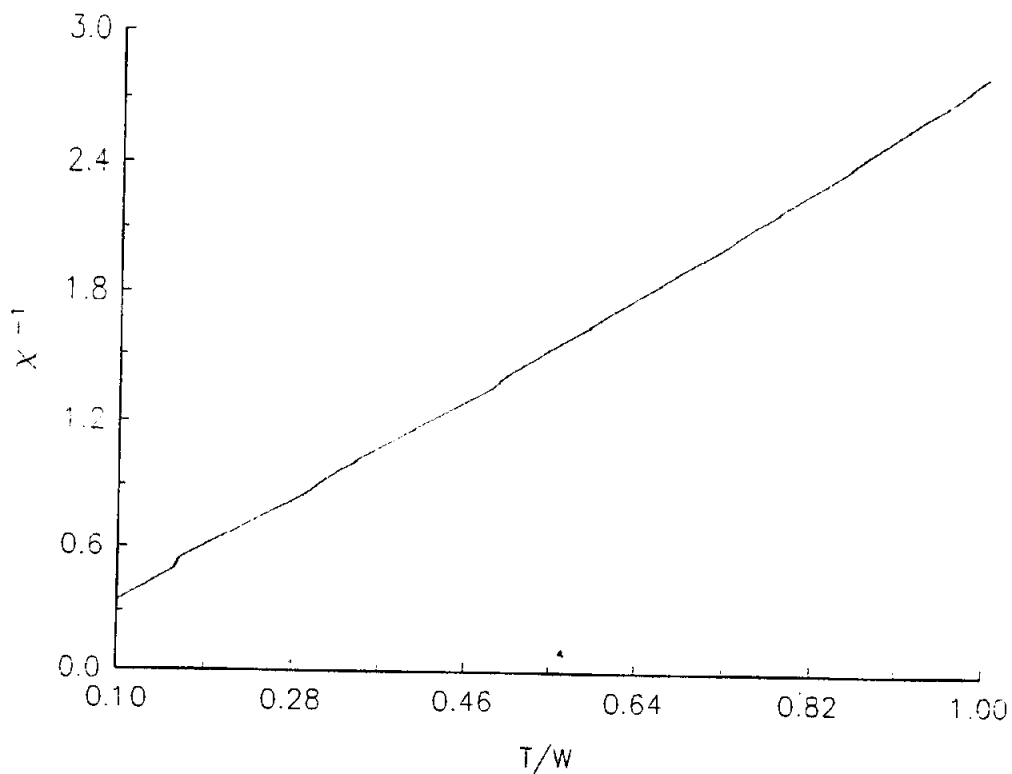


Figura 5.11: Inverso da susceptibilidade como função da temperatura no limite de altas temperaturas ( $T/W > 0.1$ ) no limite Kondo assimétrico com  $V = 0.1$ .

em  $5.5K$  [138]. Um comportamento análogo é apresentado pelo  $CeCu_6$  mas com o segundo pico ocorrendo apenas ao longo de uma direção cristalográfica. Além desses dois compostos devemos citar igualmente o  $CeCu_2Si_2$ , que apresenta uma susceptibilidade claramente constante a baixas temperaturas, pelo menos antes da transição supercondutora. Deve-se citar, neste contexto, a abordagem variacional desenvolvida a  $T \rightarrow 0$  por de B.H. Brandow [105], onde o autor relata resultados semelhantes a respeito da estrutura da susceptibilidade dos compostos acima mencionados, a temperaturas baixas mas finitas.

No regime de altas temperaturas todos esses compostos apresentam susceptibilidade tipo Curie-Weiss, com interseção negativa no eixo da temperatura do gráfico  $\chi^{-1} \times T$  [70]. Na figura 5.11 apresentamos o gráfico do inverso da susceptibilidade obtida para o caso não simétrico na região de altas temperaturas como função da temperatura. Pode-se notar que se extrapolássemos a reta obtida na direção do eixo da temperatura encontraríamos uma

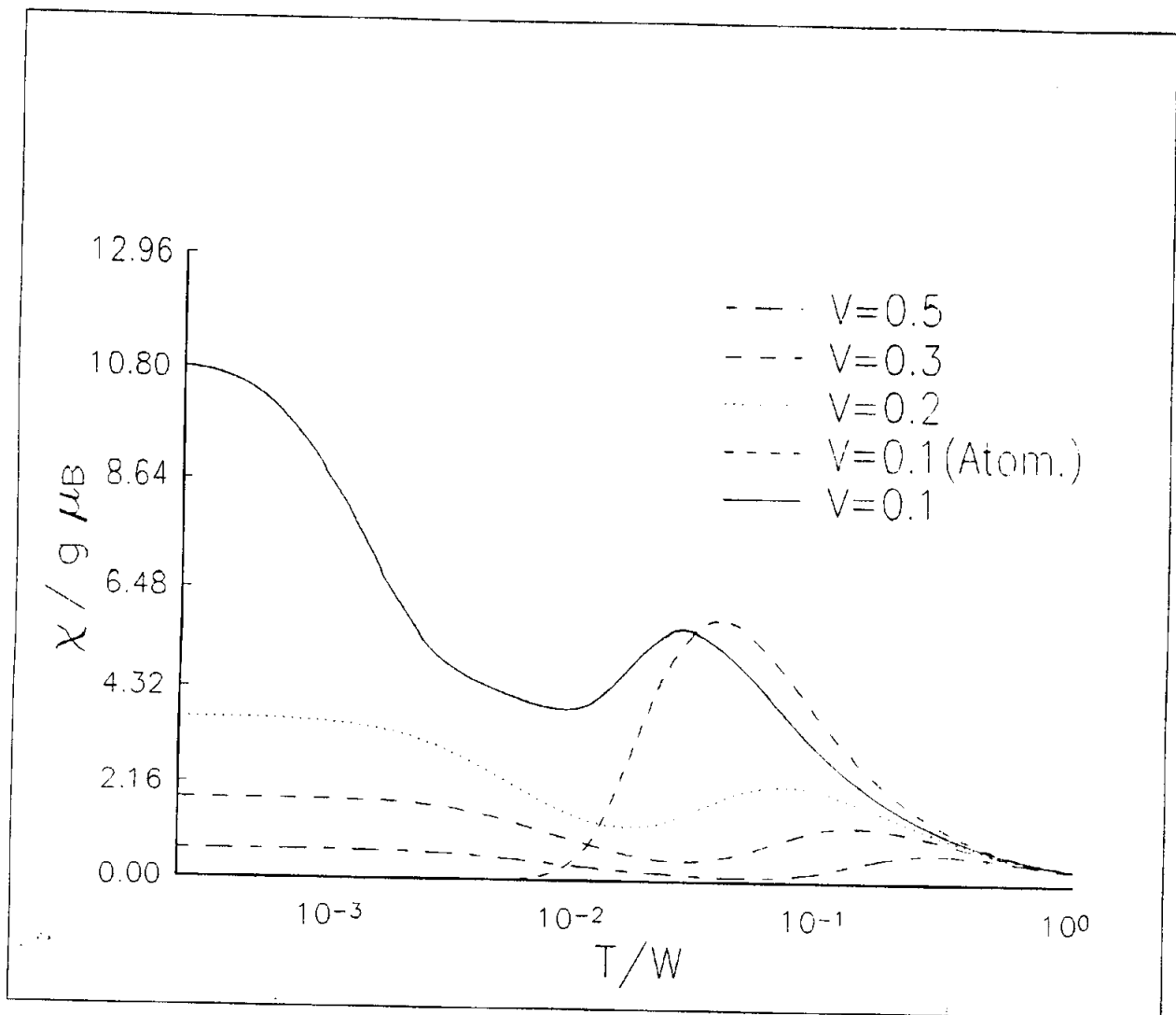


Figura 5.12: Susceptibilidade  $\times$  temperatura para valência mista com diferentes hibridizações, os parâmetros são  $E = -0.1$  e  $U = 2$ .

interseção em valores negativos desta.

Na figura 5.12 mostramos a susceptibilidade no caso de valência mista para diferentes valores de hibridização; nesta mesma figura também é graficada a susceptibilidade atômica para hibridização  $V = 0.1$ . Com base neste último gráfico pode-se constatar que os picos de alta temperatura que aparecem na susceptibilidade são de origem atômica e ocorrem a temperaturas tão altas que devem ser mascarados por outras interações não contidas no nosso hamiltoniano modelo, como por exemplo a contribuição de fónons. No entanto, o comportamento a baixas temperaturas é bastante característico e pode ser observado, por exemplo, em compostos de Samário, como  $SmS$ ,  $SmSe$  e  $SmTe$  [53]. Nesses compostos a

susceptibilidade apresenta um largo platô desde  $T \sim 0K$  até  $T = 100K$ . Acima desse intervalo de temperaturas segue um comportamento tipo Curie- Weiss. A susceptibilidade desses compostos é usualmente interpretada como do tipo van Vleck [76], devido a existência da configuração não -magnética do íon de  $Sm^{+2}$  no estado fundamental. Ou seja, é utilizada essencialmente uma descrição atômica. A interpretação que decorre da nossa abordagem é de que o platô é consequência da alta densidade de estados encontrada ao nível de Fermi e, portanto, uma susceptibilidade tipo Pauli e que a contribuição de origem atômica poderia também somar-se à susceptibilidade no caso de uma hibridização ainda menor que na figura 5.12, da ordem de  $\sim 0.05$ . Uma susceptibilidade tipo Van-Vleck não pode decorrer do hamiltoniano modelo que utilizamos pois supomos que os estados de mesmo momento angular orbital encontram-se a energias bastante elevadas devido a efeitos de campo cristalino.

### 5.3 Calor Específico

O calor específico do sistema é definido pela derivada do valor médio do hamiltoniano do sistema com relação à temperatura, ou seja,

$$C = \frac{d\langle H \rangle}{dT} . \quad (5.15)$$

Para os sistemas em estudo, descritos pelo hamiltoniano de Anderson, temos

$$C = \frac{d}{dT} \{ E \langle n_l^f + n_l^i \rangle + V \langle c_l^\dagger f_l + f_l^\dagger c_l + c_l^\dagger f_l + f_l^\dagger c_l \rangle + U \langle n_l^f n_l^i \rangle + \langle H_c \rangle \} \quad (5.16)$$

onde

$$\langle H_c \rangle = \sum_{\vec{k}\sigma} \epsilon(\vec{k}) \langle c_{\vec{k}\sigma}^\dagger c_{\vec{k}\sigma} \rangle . \quad (5.17)$$

No cálculo do calor específico efetuamos numericamente a derivada da energia do sistema com relação à temperatura. Assim, determinamos as médias indicadas na expressão 5.16 a uma temperatura  $T$  e a uma temperatura  $T + \delta T$  dividindo a diferença entre essas médias por  $\delta T$ , para  $\delta T$  suficientemente pequeno. As médias que aparecem no primeiro e no segundo termos da expressão 5.16 são obtidas como descrito na seção 4.6, que reescrevemos,

$$\langle a_\sigma^{\delta\dagger} a_\sigma^\alpha \rangle = \lim_{\tau \rightarrow 0^-} T \sum_{\omega_n} \mathcal{G}_\sigma^{\alpha\delta}(\omega_n) e^{-i\omega_n\tau} .$$

O terceiro termo é obtido de forma semelhante,

$$\langle n_\sigma^\alpha a_\sigma^{\gamma\dagger} a_{\sigma'}^\beta \rangle = \lim_{\tau \rightarrow 0^-} T \sum_{\omega_n} \Lambda_{\sigma\sigma'}^{\alpha\beta\gamma}(\omega_n) e^{-i\omega_n\tau} .$$

O quarto termo da expressão 5.16 exige um certo manuseio. Para introduzir a densidade de estados despida  $\rho^\circ$  para os elétrons de condução, procedemos de forma análoga à desenvolvida na seção 4.5. A expressão 5.17 (deixando de lado o índice  $\sigma$ ) pode ser reescrita na forma

$$\langle H_c \rangle = \lim_{\tau \rightarrow 0^-} T \sum_{\vec{k}\omega_n} \epsilon(\vec{k}) \mathcal{G}^{cc}(\vec{k}\omega_n) e^{i\omega_n\tau} .$$

Antes de proceder ao cálculo numérico levamos um pouco mais adiante o cálculo analítico da derivada da média de  $H_c$ :

$$C_c \equiv \frac{d\langle H_c \rangle}{dT} = \sum_{\omega_n} H(\xi(\omega_n)) + \sum_{\omega_n} \frac{dH}{d\xi} \frac{d\xi}{d\omega_n} \frac{d\omega_n}{dT} .$$

Levando em conta que

$$T \frac{d\omega_n}{dT} = \omega_n ,$$

obtemos

$$C_c = \sum_{\omega_n} \left[ H + \omega_n \frac{dH}{d\xi} \frac{d\xi}{d\omega_n} \right] . \quad (5.18)$$

A derivada de  $H$  com relação a  $\xi$  na expressão 5.18 pode ser realizada analiticamente, resultando em

$$\frac{dH}{d\xi} = \frac{3}{4W^3} [6W\xi + (\omega_n^2 - 3\xi^2) \log \frac{\xi + W}{\xi - W}] . \quad (5.19)$$

Desta forma, com a utilização das expressões 5.18 e 5.19 a contribuição dos elétrons de condução pode ser calculada com bastante acuracidade.

Vamos nos deter ainda na contribuição assintótica à soma sobre frequências de Matsubara, com o intuito de avaliar a rapidez da convergência numérica em cada uma das médias acima. Nas três primeiros termos de 5.16 a contribuição principal é dada pelo cálculo da média atômica. Assim, procedendo como na seção 4.6, utilizando as expressões 4.82, restará uma contribuição assintótica do tipo  $\omega_n^{-3}$ . Para o quarto termo, no entanto, a contribuição principal é proporcional a  $\omega_n^{-2}$ , como mostra a sua expansão em série para  $|\omega_n/\xi| < 1$ ,

$$H + \omega_n \frac{dH}{d\omega_n} = 3 \sum_{j=2}^{\infty} \left( \frac{W}{\omega_n} \right)^j \frac{1-j}{(j+1)(j+3)} \quad j = 2, 4, \dots \quad (5.20)$$

Nesta expressão utilizamos o fato que,  $\lim_{n \rightarrow \infty} \xi \sim \omega_n$ , ou seja que podemos tomar

$$\frac{d\xi}{d\omega_n} = 1$$

na expressão assintótica do calor específico dos elétrons de condução .

Dada a convergência lenta de uma soma com termos assintóticos tipo  $\omega_n^{-2}$  a baixas temperaturas (na verdade nas temperaturas relevantes para o problema em estudo), realizamos o mesmo procedimento adotado na seção 4.6. Este consiste em obter separadamente a

contribuição principal da expansão assintótica da soma sobre frequências encontrando analiticamente a soma dessa contribuição através de uma integral no plano complexo. Neste caso, o termo a ser subtraído é o primeiro da expansão 5.20,

$$-\frac{1}{5} \left( \frac{W}{\omega_n} \right)^2$$

e o termo a ser adicionado é

$$\frac{W^2}{10T^2}.$$

Pode-se utilizar este resultado para avaliar as possibilidades do cálculo numérico, pois espera-se fisicamente que o calor específico se anule para  $T \rightarrow 0$ . Assim, os termos restantes na sua composição devem também ter uma dependência em  $T^{-2}$  mas com sinal contrário. Isso significa que para temperaturas da ordem de  $10^{-5}$ , devemos subtrair números muito próximos e da ordem de  $10^{10}$  e obter, por exemplo, grandezas da ordem da unidade. Portanto, é importante atentar para a precisão numérica do infinitésimo de temperatura  $\delta T$  utilizado e para a precisão na autoconsistência do potencial químico. Com relação a este último a exigência de se manter 2 partículas no sistema com precisão da ordem de, por exemplo,  $10^{-10}$  pode exigir tempos computacionais impraticáveis. Por essa razão é mais conveniente escolher um conjunto de parâmetros para o sistema para os quais o potencial químico já seja conhecido, como no caso simétrico.

Os resultados que obtivemos para o calor específico no caso Kondo simétrico estão representados na figura 5.13, para diferentes hibridizações, na região de temperaturas baixas e intermediárias. A figura inserida apresenta o gráfico para um espectro mais amplo de temperaturas. A figura 5.14 apresenta o gráfico do coeficiente,  $\gamma$ , do calor específico como função da temperatura. Para hibridização grande ( $V = 0.5$ ) observa-se apenas um pico a altas temperaturas, originado essencialmente da transição entre níveis atômicos, ou seja um pico tipo Schottky. Nesse caso o 'gap' é muito largo e já para temperaturas intermediárias não há mais estados acessíveis em torno do nível de Fermi, razão pela qual  $\gamma \rightarrow 0$ . Para hibridização pequena ( $V = 0.1$ ), no entanto, pode-se observar uma estrutura qualitativamente diferente: para temperaturas intermediárias  $\gamma$  é praticamente constante

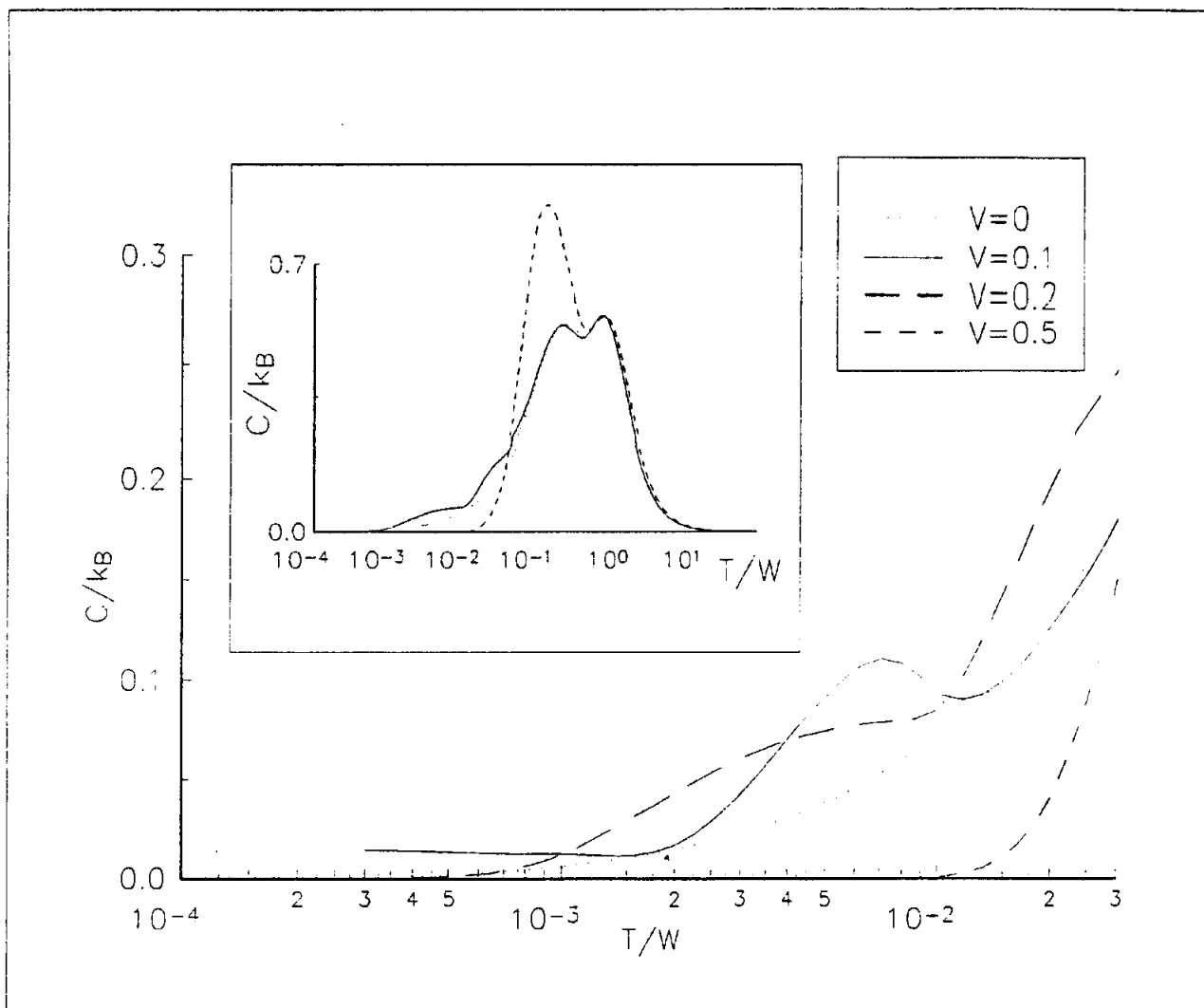


Figura 5.13: Calor específico na região de temperaturas intermediárias e baixas (equivalente a temperaturas inferiores a  $300K$ ). A figura inserida apresenta o mesmo gráfico para uma faixa maior de temperaturas.

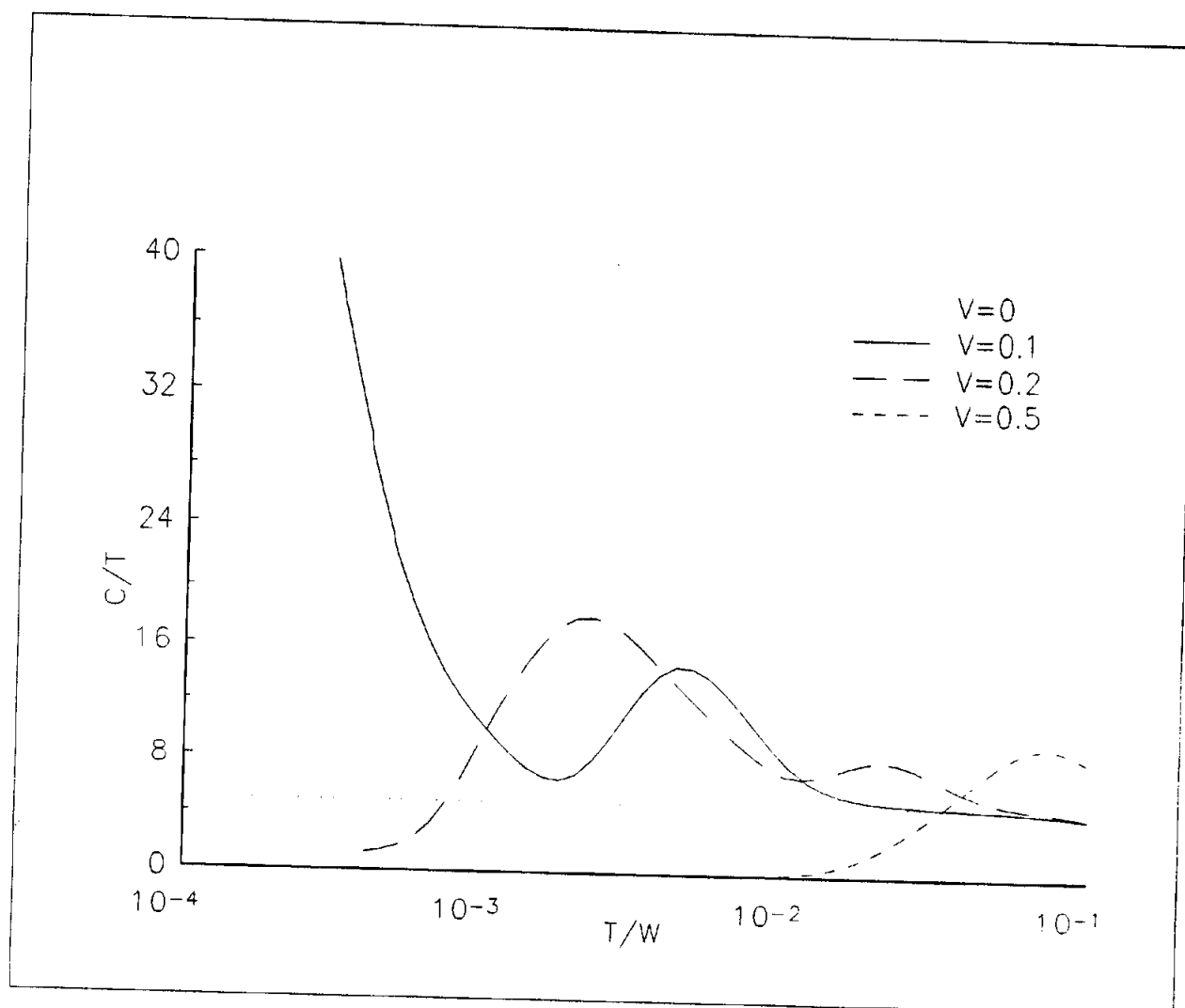


Figura 5.14: Coeficiente  $\gamma$  do calor específico como função da temperatura para diferentes hibridizações .



correspondendo a uma situação onde há um contínuo de estados disponíveis na banda; para temperaturas da ordem de  $V^2/E$  (ordem de grandeza da diferença de energia do estado fundamental atômico para os primeiros estados excitados) verifica-se a presença de um pico de origem atômica, originado das transições entre os estados fundamental de duas partículas e o triplete de duas partículas, sendo portanto um pico tipo Schottky. A temperaturas ainda mais baixas, quando a densidade de estados é originada somente a partir do estado fundamental, há um segundo pico decorrente da elevada densidade de estados no nível Fermi, sendo portanto uma contribuição do pico Kondo da densidade de estados. Para hibridizações  $V = 0.2$  e  $V = 0.3$  o comportamento de  $\gamma$  é intermediário entre esses extremos.

Essa estrutura de dois picos em  $\gamma$  foi observada recentemente no composto  $CeCu_4Al$  e  $CeCu_4Ga$  (vide figura 5.15) e pode ser encontrada na referência [152]. Neste trabalho os autores atribuem o pico de baixas temperaturas ao efeito Kondo e o de altas temperaturas a uma transição para os estados  $4f$  com energia elevada por efeito de campo cristalino. Em nosso trabalho o pico de baixas temperaturas surge em consequência da alta densidade de estados ao nível de Fermi, isto é, do pico Kondo. Mas não podemos atribuir o pico de alta temperatura a transições para estados  $4f$  com energia elevada por efeito de campo cristalino, pois supomos que esses efeitos são tão intensos a ponto de serem termicamente inacessíveis e não os incluímos no hamiltoniano. Essa hipótese é bastante razoável pois usualmente os primeiros níveis de campo cristalino são atingidos usualmente a temperaturas da ordem de  $200K$ . Na nossa abordagem o pico de alta temperatura surge quando o estado triplete torna-se termicamente acessível, para hibridizações da ordem de  $\sim 0.1$  isso poderia ocorrer a temperaturas da ordem de  $100K$ . Esta interpretação pode ser embasada pelos resultados de espalhamento inelástico de nêutrons que revelam a existência de apenas uma linha de transição para os compostos acima mencionados [152]. Em um trabalho publicado em 1988 [120], calculamos a susceptibilidade dinâmica no caso atômico e com repulsão  $U$  infinita. Neste trabalho encontramos apenas um pico para a parte imaginária da susceptibilidade dinâmica a baixas temperaturas. Esse pico corresponde à transição do

estado fundamental singlete de duas partículas para o estado triplete de duas partículas e pode explicar o único pico que surge nos resultados de espalhamento de nêutrons.

A figura 5.16 mostra o coeficiente  $\gamma$  do calor específico como função da temperatura, para diferentes hibridizações, em valência mista. Observa-se um estrutura semelhante à do caso Kondo, ressaltando-se que os picos ocorrem a temperaturas bem mais altas, região onde a contribuição de fónons, não incluída no hamiltoniano modelo, deve dominar e mascarar a estrutura eletrônica. Mas, por outro lado, se tomarmos hibridizações suficientemente pequenas,  $V < 0.1$ , o pico na constante  $\gamma$  ocorrerá em temperaturas mais baixas o que pode produzir um valor para o coeficiente  $\gamma$  acima do esperado para um metal normal. Experimentalmente observa-se uma grande diversidade de valores para a constante  $\gamma$  do calor específico em sistemas de valência intermediária (vide [31] à pag. 429). Em particular, os compostos de *Yb* (como o *YbCuAl*) atingem valores  $\gamma = 260 \text{ mJ/molK}^2$ , cerca de duas ordens de grandeza acima de um metal normal o que certamente pode ser atribuído a alta densidade de estados *f* ao nível de Fermi.

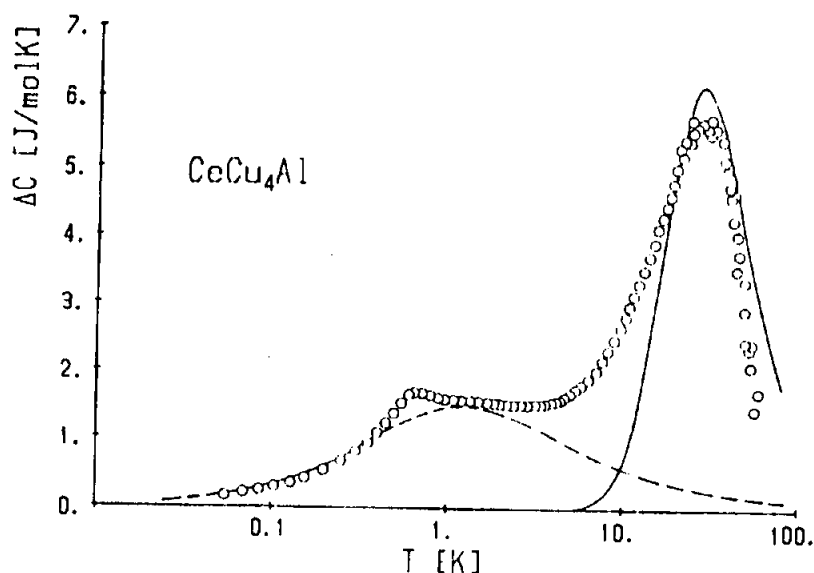


Figura 5.15:  $\Delta C \times T$  para o  $\text{CeCu}_4\text{Al}$ . Linha cheia: pico Schottky; linha tracejada: contribuição Kondo.

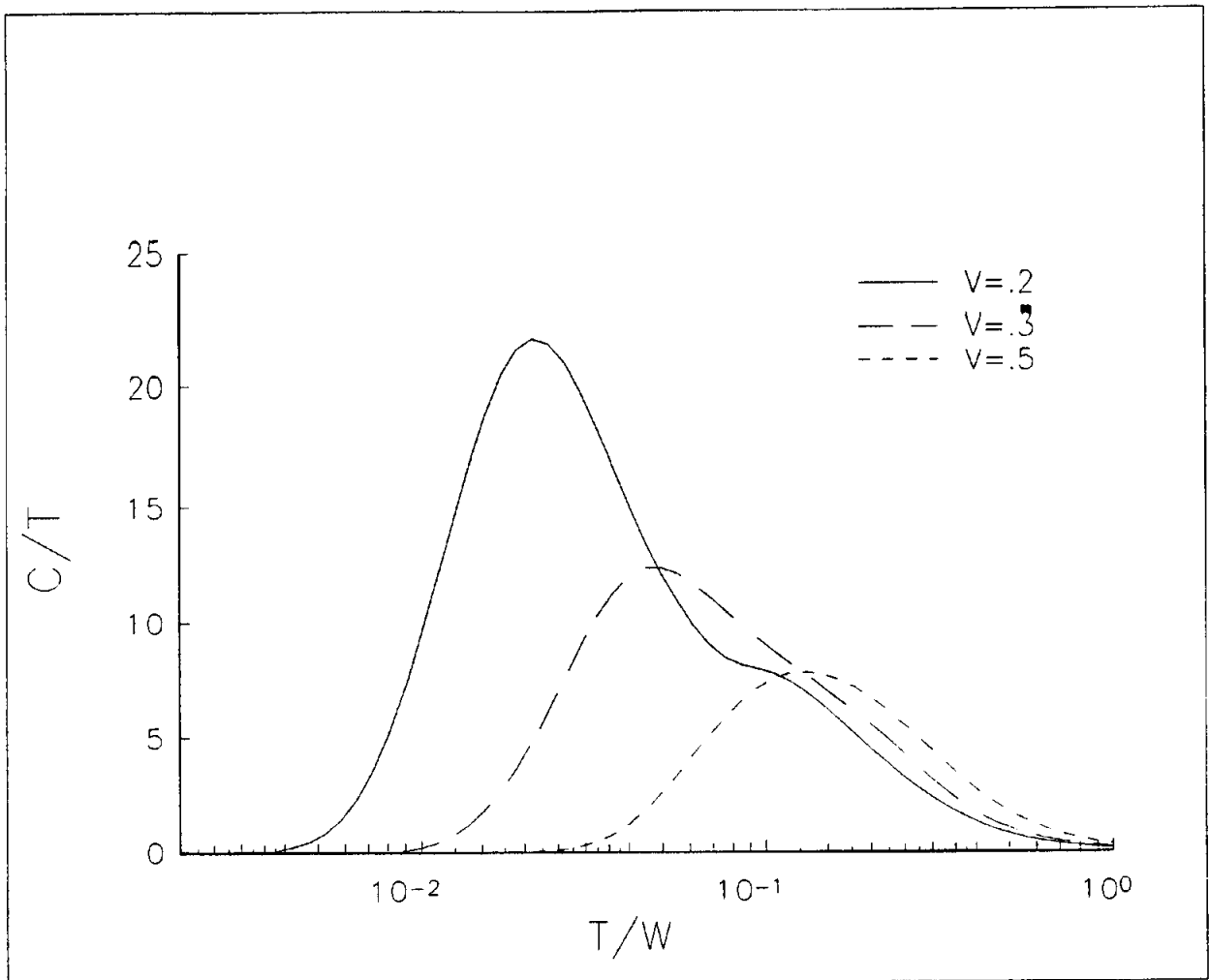


Figura 5.16: Coeficiente  $\gamma$  do calor específico como função da temperatura para diferentes hibridizações em valência mista, com  $E = 0.2$  e  $U = 2$ .

## Capítulo 6

### Conclusões

Até o início dos anos 80 uma boa variedade de modelos foi desenvolvida na tentativa de descrever sistemas Kondo e de valência mista. Durante a última década observou-se um consenso na literatura com relação à utilização do Hamiltoniano Periódico de Anderson para a descrição tanto de sistemas de valência mista quanto de sistemas Kondo. A utilização do referido hamiltoniano permite descrever ambos os problemas apenas com mudança nos parâmetros envolvidos.

Em nossa abordagem ao problema utilizamos o Hamiltoniano Periódico de Anderson em sua versão não degenerada. Tratamos esse hamiltoniano perturbativamente pelo uso de funções de Green. Tomamos todos os termos locais como parte não perturbada do hamiltoniano e os termos não locais, relativos à banda, como perturbação. Assim, tanto a hibridização como a repulsão de Coulomb são tratados de forma exata. Com esta construção o sistema não perturbado consiste de uma coleção de átomos com dois níveis eletrônicos hibridizados em contato com um reservatório de partículas, onde um deles (o nível  $f$ ) tem sua energia aumentada (de  $U$ ) no caso de dupla ocupação. Esse sistema pode ser resolvido exatamente obtendo-se um conjunto de 16 auto-estados (com suas respectivas auto-energias) que constituem a base sobre a qual se calculam as funções de Green locais.

A perturbação é introduzida nas funções de Green através de uma matriz- $S$  análoga à de teoria de campos que contém os termos de itinerância dos elétrons  $c$  entre os diferentes sítios. A expansão em série dessa matriz no interior da função de Green gera uma série de

termos que consistem de médias de operadores de férmions. Na abordagem local utilizada essas médias podem ser separadas em médias sobre os diferentes sítios. A aproximação consiste em desacoplar médias sobre um dado sítio em médias de pares de operadores. Com isso podemos utilizar uma linguagem diagramática semelhante à de Feynmann e obter uma equação tipo Dyson para a função de Green completa. A partir da função de Green completa determinamos a densidade de estados, a susceptibilidade magnética e o calor específico.

Os resultados relativos à densidade de estados mostram a existência de picos na vizinhança do nível de Fermi usualmente chamados de ressonância Kondo ou de Abrikosov-Suhl. A estrutura obtida para a densidade de estados é utilizada para esclarecer a interpretação de experiências de fotoluminescência e espalhamento Compton que relatam a possibilidade de existência da referida ressonância além do pico  $f$ .

Os resultados relativos à dependência da susceptibilidade com a temperatura mostram uma susceptibilidade tipo Curie-Weiss no limite de altas temperaturas tanto para o limite Kondo quanto para o limite de valência mista em consonância com os resultados experimentais. No limite de baixas temperaturas encontramos um máximo para a susceptibilidade no caso Kondo seguido de um comportamento tipo Pauli (no caso não-simétrico), a temperaturas mais baixas. Esses resultados concordam, pelo menos qualitativamente, com diversos resultados experimentais em sistemas férmions pesados de  $Ce$ ,  $Yb$ ,  $U$  entre outros. No limite de valência mista encontramos uma susceptibilidade praticamente constante, a temperaturas muito baixas, que decresce lentamente com aumento da temperatura. Resultados qualitativamente similares são obtidos para compostos de  $Sm$  como  $SmS$ ,  $SmSe$  e  $SmTe$ .

O calor específico foi calculado em uma configuração particular dos parâmetros do problema, no caso simétrico. Os resultados para o calor específico como função da temperatura mostram, pelo menos para hibridização pequena, uma estrutura de dois picos para a razão do calor específico eletrônico: um pico a altas temperaturas associado à transições entre estados atômicos, portanto um pico tipo Schottky e um pico a temperaturas baixas que ocorre como consequência da alta densidade de estados na vizinhança do nível de Fermi.

Esta estrutura ocorre tanto no limite Kondo quanto no limite de valência mista. A diferença é que no caso de valência mista os picos ocorrem a temperaturas mais altas. Experimentalmente um comportamento desse tipo foi recentemente observado no composto  $CeCu_4Al$  e  $CeCu_4Ga$  [152]. No entanto, a interpretação fornecida por Bauer et al. [152] para a origem do pico em temperaturas mais altas é diferente da que decorre da nossa abordagem. No apêndice A, calculamos a susceptibilidade dinâmica do sistema atômico tendo encontrado um pico em sua parte imaginária, em consonância com os resultados de espalhamento de nêutrons, em energias correspondentes à temperatura (multiplicada por  $k_B$ ) em que aparece o pico de mais alta energia no calor específico. Posteriormente, é nossa intenção calcular a susceptibilidade dinâmica do sistema com banda. Neste ponto é fundamental salientar a importância de se utilizar uma abordagem local ao Hamiltoniano Periódico de Anderson, pois só com esta ótica pode-se diferenciar os comportamentos de natureza atômica e de banda que podem ocorrer em compostos de elementos de terras-raras dadas as suas peculiaridades. A seguir listamos um conjunto das principais vantagens e desvantagens dessa abordagem.

Vantagens:

- 1) É uma abordagem simples que possibilita uma interpretação física clara.
- 2) Descreve a física essencial do problema e é correta no limite de altas temperaturas.
- 3) Reproduz corretamente os limites de  $V = 0$ ,  $U = 0$  e de largura de banda nula que são exatamente solúveis.
- 4) Obtém-se o pico Kondo o que não é frequente em tratamentos com funções de Green.
- 5) É possível obter resultados físicos com razoáveis tempos computacionais em  $T = 0$  e  $T \neq 0$ .
- 6) É uma aproximação sistemática no sentido de poder ser construída diagramaticamente e, além disso, de poder ser melhorada, se necessário, através de cálculos de médias envolvendo um número maior de operadores no mesmo sítio.

- 7) Apresenta resultados com boa concordância qualitativa com a experiência de forma que um desenvolvimento posterior como o sugerido no item 6 pode apresentar inclusive concordância quantitativa.
- 8) Pode tratar tanto o limite de valência mista como o limite Kondo.

Desvantagens:

- 1) Não apresenta autoconsistência no número de elétrons com a introdução da banda. Isto é, o número médio de elétrons não aparece explicitamente na função de Green completa. Neste sentido a aproximação é mais pobre que Hubbard I e os trabalhos que desenvolveram esta linha [133], [134].
- 2) Da mesma forma que Hubbard I não respeita o teorema de Luttinger no caso não-simétrico na medida que a parte real da auto energia no nível de Fermi é não-nula à temperatura zero.
- 3) O desaparecimento da ressonância Kondo com a temperatura não é completo no caso da rede Kondo. No caso da impureza Kondo (que tratamos na referência [121]), no entanto, ela desaparece [121].

Se comparado com a aproximação de analogia de liga (AAA) [154] nossa abordagem apresenta as vantagens de tratar a hibridização no hamiltoniano não-perturbado e de poder ser aplicada tanto ao limite Kondo quanto ao de valência mista. Por outro lado, a AAA apresenta a vantagem de tratar de forma autoconsistente o número médio de partículas.

Se comparado com o tratamento variacional elaborado por H. Brandow [105] nossa abordagem apresenta em comum a previsão de uma estrutura de dois picos para o coeficiente do calor específico como função de temperatura. Os resultados que encontramos para a susceptibilidade também têm concordância com a abordagem variacional, pelo menos a baixas temperaturas, onde os dois tratamentos encontram um pico na susceptibilidade devido alta densidade de estados na vizinhança do nível de Fermi. A vantagem dos métodos

variacionais é de poder tratar o hamiltoniano não-perturbativamente, ou seja, sem a necessidade de que algum parâmetro seja muito menor que os outros. Além disso, a abordagem variacional elaborada na referência acima citada, apesar de tratar apenas o caso  $U$  infinito, já incorpora de início as relações corretas de líquido de Fermi.

Em nossa aproximação essas relações são cumpridas apenas no caso simétrico. Por essa razão acreditamos que um desenvolvimento futuro nessa direção pode aprimorar nosso tratamento local ao problema de flutuação de valência. Outra melhoria possível pode ser obtida introduzindo-se médias sobre quatro operadores na aproximação à expansão da matriz- $S$ . Este procedimento pode ser ainda expandido para médias que envolvam um número superior de operadores no mesmo sítio. E assim, em função da estrutura da abordagem que utilizamos, dispomos de um procedimento sistemático para melhorar a solução encontrada. Em suma consideramos que, levando em conta a simplicidade do tratamento, os resultados, tanto a nível de método como de cálculo de grandezas físicas são muito satisfatórios.



## Apêndice A

### Susceptibilidades Estática e Dinâmica Atômicas

Estudamos as susceptibilidades estática e dinâmica para elétrons  $f$  no caso de um agregado de íons independentes, ou seja, sem termos de banda, no limite de  $U \rightarrow \infty$  [120]. A susceptibilidade  $f$  é calculada a partir da função correlação :

$$\chi_{+-}^{ff}(\omega) = \langle\langle S_f^+ ; S_f^- \rangle\rangle_\omega$$

onde,  $S_f^+ = f_{\uparrow}^{\dagger} f_{\downarrow}$ . Essa função correlação pode ser calculada na representação espectral [135]:

$$\langle\langle S_f^+ ; S_f^- \rangle\rangle_\omega = \frac{1}{Z} \sum_{m,n} (e^{-\beta E_m} - e^{-\beta E_n}) \frac{|\langle m | S_f^+ | n \rangle|^2}{\omega - (E_n - E_m)}$$

onde,  $E_n$  e  $|n\rangle$  são os autovalores e autoestados do hamiltoniano (vide tabela 4.1) calculados no limite  $U \rightarrow \infty$ .

O operador de spin  $S_f^+$  tem elementos de matriz diferentes de zero somente entre estados com o mesmo número de partículas. No caso de  $E_m = E_n$  na equação acima, o pólo de  $\text{Im} \chi(\omega)$  corresponde a uma transição elástica. Se  $E_n \neq E_m$  encontram-se os picos inelásticos da parte imaginária da susceptibilidade.

No limite Kondo,  $|E| \gg V$  e a diferença entre o estado fundamental de duas partículas e o primeiro estado excitado é dada por,

$$E_{10} - E_6 \simeq \frac{V^2}{|E|}$$

que é muito menor que a diferença de energia entre o estado de mais baixa energia de

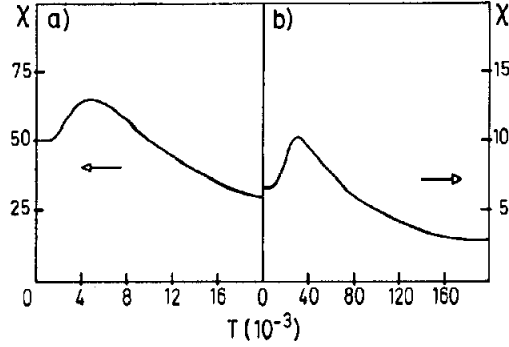


Figura A.1: Susceptibilidade Estática  $\times$  temperatura no regime Kondo (caso a) com  $E = -1.0$  e  $V = 0.1$ ; no caso b é mostrado o regime de valência mista com  $E = -0.1$  e  $V = 0.1$ .

uma partícula e seu primeiro estado excitado. De forma que encontra-se apenas um pico inelástico na susceptibilidade no limite Kondo.

No caso de valência mista, por exemplo com  $|E| = V$ , encontra-se que as transições entre os estados de uma partícula bem como entre os estados de duas partículas são da ordem de  $V$ ,

$$\begin{aligned} E_{10} - E_6 &= -V \\ E_6 - E_{11} &= -2V \\ E_3 - E_4 &= -\sqrt{5}V \end{aligned}$$

sendo, portanto, observados na susceptibilidade dinâmica.

Os resultados numéricos são apresentados com o seguinte conjunto de parâmetros:

- 1)  $E = -1.0$ ,  $V = 0.1$  para o caso Kondo .
- 2)  $E = -0.1$ ,  $V = 0.1$  para o caso de valência mista.

A figura A.1 mostra a susceptibilidade estática nestes dois casos. Pode-se verificar a existência de um máximo  $\chi_m$  em uma temperatura  $T_m$  da ordem de  $V^2/|E|$ . Quando

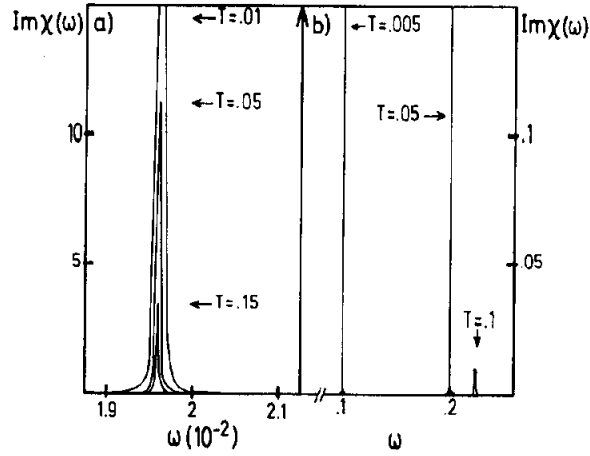


Figura A.2: Parte imaginária  $\text{Im}\chi(\omega)$  da susceptibilidade dinâmica como função de  $\omega$  no regime Kondo (caso a) e no regime de valência mista (caso b) com os mesmos parâmetros da figura A.1.

se passa do limite Kondo para o limite de valência mista,  $T_m$  aumenta e o valor de  $\chi_m$  diminui.

A figura A.2 mostra a parte imaginária  $\text{Im}\chi(\omega)$  da susceptibilidade dinâmica como função de  $\omega$  para diferentes temperaturas nos dois casos precedentes. Observa-se um pico inelástico para  $\omega$  da ordem de  $V^2/|E|$  correspondendo à temperatura Kondo. A intensidade deste pico diminui com a temperatura. No caso de valência mista a situação é diferente; observa-se um pico a temperaturas muito baixas ( $T \sim 0.005$ ) em  $\omega = V$ ; aumentando-se a temperatura ( $T \sim 0.05$ ) surge um segundo pico em  $\omega = 2V$ ; aumentando-se ainda mais a temperatura ( $T \sim 0.1$ ) observa-se o surgimento de um terceiro pico em  $\omega = \sqrt{5}V$  com intensidade pequena e correspondendo a transição entre estados de uma partícula.

Os picos inelásticos obtidos são extremamente estreitos devido à natureza atômica da abordagem, neste cálculo a largura de banda é desprezada. No entanto, pode-se concluir que esse modelo fornece uma explicação qualitativa para os picos inelásticos na dispersão de nêutrons em compostos *Ce* de valência mista como o *CeSn<sub>3</sub>* ou o *CePd<sub>3</sub>* e nos sistemas Kondo como o *CeCu<sub>4</sub>Al* e *CeCu<sub>4</sub>Ga*.

## Apêndice B

### Método Alternativo de Cálculo da Susceptibilidade

#### Estática

A expressão 5.12 possibilita que se desenvolva uma forma alternativa de calcular a susceptibilidade magnética. Desacoplando-se a média de operadores  $n_\sigma$  pode-se calcular a susceptibilidade através de um produto de funções de Green do tipo,

$$\chi = -\frac{T}{4N} \sum_{\alpha\beta} \sum_{nm} \sum_{\vec{k}} \mathcal{G}^{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega_n) \mathcal{G}^{\alpha\beta}(\vec{k}, \omega_n + \epsilon_m) .$$

A dependência em  $\vec{k}$  nestas somas pode ser eliminada pela introdução de uma densidade de estados modelo como na seção 4.5 e a soma sobre frequências de Matsubara é realizada numericamente com método semelhante ao desenvolvido na seção 4.6. Os detalhes de cálculo podem ser encontrados na referência [137].

A figura B.1 mostra os resultados obtidos para o momento magnético. Na região de altas temperaturas encontramos um momento magnético constante dando origem a uma susceptibilidade tipo Curie-Weiss. Na região de temperaturas intermediárias ( $T/W \sim 1$ ) há um aumento do momento magnético efetivo devido à exclusão dos estados não-magnéticos  $f$  com dupla ocupação. Na região de baixas temperaturas há uma supressão abrupta, mas parcial, do momento magnético efetivo, o que resulta em um comportamento tipo Curie-Weiss com um momento efetivo pequeno. Acreditamos que esses resultados concordam com a idéia da compensação dos momentos magnéticos localizados (a nível atômico a supressão é completa) e que a compensação incompleta que ocorre quando os efeitos da banda são

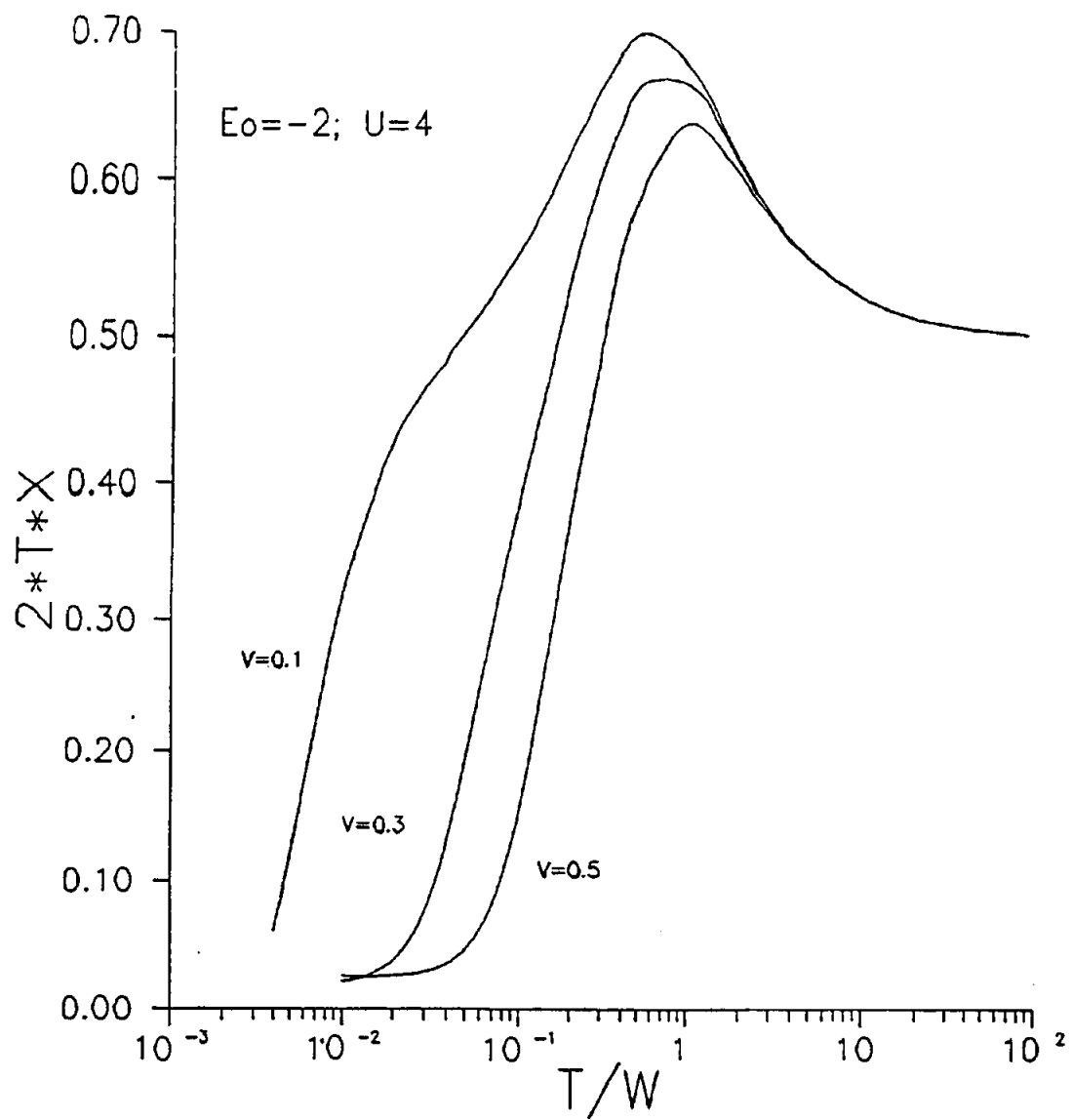


Figura B.1: Momento magnético efetivo como função da temperatura no caso Kondo simétrico; os parâmetros da figura são:  $E = -2.0$  e  $V = 0.1, 0.2, 0.3$ .

levados em consideração é consequência da aproximação adotada. Esse argumento pode ser reforçado com os resultados obtidos para a susceptibilidade estática no cálculo numérico apresentado na seção 5 que sempre resultam em supressão completa do momento local.

## Referências

- [1] COQBLIN, B. Magnetism of Metals and Alloys, Cyrot, M. (editor), North Holland Pub. Co., :295, 1982.
- [2] GSCHNEIDNER, K.A., Rare Earth Alloys, Van Nostrand, 1961.
- [3] HALL, H.T.; Barnett, J.D. and Merrill, L. Science, **139**:111, 1963.
- [4] KITTEL, C., Introduction to Solid State Physics, John Wiley & Sons, Nova Yorque, 1971.
- [5] LOUNASMAA, D.V. & SUNDSTROM, L.J., Phys. Rev., **150**:399, 1966.
- [6] KASAYA, M.; TARASCON, J.M.; ETOURNEAU, J. Solid Stat. Commun., **33**:1005, 1980.
- [7] RÖHLER, J. J. Magn. Magn. Mat., **47 e 48**:175, 1985.
- [8] Artigo de revisão: VAN DEN BERG, G.J. Prog. Low Temp. Phys., **4**:4, 1964.
- [9] KASUYA, T. Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations, Springer, Berlin, 1985.
- [10] KONDO, J. Prog. Theor. Phys., **32**:37, 1964.
- [11] ALEKSEEVSKI, N.E. & Gaidukov, Y. Zh. eksp. teor. Fiz., **31**:947, 1956.
- [12] NOZIERES, P.A. J. Low Temp. Phys., **17**:31, 1974.

- [13] WIEGMANN, P.B., Pis'ma Zh. eksp. teor. Fiz., 31:392, 1980.
- [14] TSVELICK, A.M. & WIEGMANN, P.B. J. Phys. C, 15:1707, 1982.
- [15] ANDREJ, N. Phys. Rev. Lett., 45:379, 1980.
- [16] BETHE, H. Z. Phys., 71:205, 1931.
- [17] ABRIKOSOV, A.A. Physics, 2:5, 1965.
- [18] SUHL, H., Phys. Rev., 138:A515, 1965.
- [19] WILSON, K.G., Rev. Mod. Phys., 75:1904, 1975.
- [20] SCHLOTTMANN, P. Phys. Reports, 181:1, 1989.
- [21] LANGRETH, D.C. Phys. Rev., 150:516, 1966.
- [22] HALDANE, F.D.M. Phys. Rev. Lett., 40:416, 1978.
- [23] RAMAKRISHNAN, T.V. Valence Fluctuations in Solids, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [24] ANDERSON, P.W. Valence Fluctuations in Solids, North-Holland, Amsterdam, 1981.
- [25] KURAMOTO, Y. Z. Phys. B, 53:37, 1983.
- [26] COLEMAN, P. Phys. Rev. B, 29:3035, 1984.
- [27] GUNNARSON O. & SCHÖNHAMMER Phys. Rev. B, 31:4815, 1983.
- [28] VARMA, C.M. & YAFET, Y. Phys. Rev. B, 13:2950, 1976.
- [29] NOZIÈRES, Ann. Physique, 10:19, 1985.
- [30] ALIEV, F.G.; BRANDT, N.B.; MOSHCHALKOV, V.V.; CHUDINOV, S.M. J. Low Temp. Phys., 57:61, 1984.



- [31] BRANDT, M.B. & MOSHCHALOV, V.V. Adv. in Phys., **33**:373, 1984.
- [32] DONIACH, S. Valence Instabilities and Related Narrow Band Phenomena, New York, Plenum Press, 1977:169.
- [33] KHOMSKII, D.I. Usp. Fiz. Nauk., **129**:443, 1979.
- [34] LAWRENCE, J.M.; RISENBOROUGH, P.S.; PARKS, R.D. Rep. Prog. Phys., **44**:1, 1981.
- [35] WATCHER, P.& BOPPART, H. (editores) Valence Inst., Amsterdam, North Holland, 1982.
- [36] JAYARAMAN, A. Phys. Rev., **137**:A179, 1965.
- [37] FRANCESCHI, E. & OLCESE, G.L. Phys. Rev., **22**:1299, 1969.
- [38] DIJKMAN, W.H.; MOLEMAN, A.C.; KESSELER, E.; DE BOER, F.R.; DE CHÂTEL, P.F., Valence Instabilities, Amsterdam, North-Holland, 1982.
- [39] HORN, S.; KLÄMKE, W.; STEGLICH, F. Valence Instabilities, Amsterdam, North-Holland, 1982.
- [40] GSCHNEIDNER, K.A. & IMOLUCHOWSKI, R. J. Less Common Metals, **5**:374, 1963.
- [41] WOHLLEBEN, D. & RÖHLER, J. J. Appl. Phys., **55**:1904, 1984.
- [42] KAINDL, G.; KALKOWSKI, G.; BREWER, W.D.; PERSCHEID, B.; HOLTZBERG, F. J. Appl. Phys., **55**:1910, 1984.
- [43] COLVIN, R.V.; ARAJS, S.; PECK, J.M. Phys. Rev., **122**:14, 1961.
- [44] BURR, C.R. & EHARA, S. Phys. Rev., **149**:551, 1966.
- [45] KOSKIMAKI, D.C. & GSCHNEIDNER, K.A. Phys. Rev., **B11**:4463, 1975.

- [46] NICOLAS-FRANCILLION, M. & JEROME, D. Solid State Comm., 12:523, 1973.
- [47] KATZMAN, H. & MYDOSCH, J.A. Phys. Rev. Lett., 29:523, 1973.
- [48] BRODSKY, M.B.& FRIDDLE, R.J Phys. Rev., B7:3255, 1973.
- [49] LEGER, J.M. Phys. Lett., 57A:191, 1976.
- [50] LIU, S.H.;BRUGARDT, P.; GSHNEIDNER, K.A. A.I.P. Conference Proceedings, 29:527, 1976.
- [51] PANOUSIS, N.T. & GSHNEIDNER, K.A. Solid State Comm., 81:1779, 1970.
- [52] KOSKIMAKI, D.C. & GSHNEIDNER, K.A. Phys. Rev., B10:2055, 1974.
- [53] MAPLE, M.B. & WOHLLEBEN, D. Phys. Rev. Lett., 27:511, 1971.
- [54] JAYARAMAN, A.; NARAYANAMURTI, V.; BUCHER, E.; MAINES, R.G. Phys. Rev. Lett., 25:1430, 1970.
- [55] IGLESIAS-SICARDI, J.R.; BHATTACHARJEE, A.K.; JULLIEN, R.; COQBLIN, B. Solid State Comm., 16:499, 1975.
- [56] RAMIREZ, R.; FALICOV, L.M.; KIMBALL, J.C. Phys. Rev., B2:3383, 1970.
- [57] HIRST, L.L. J. Phys. Chem. Sol., 35:1285, 1974.
- [58] VARMA, C.M.& HEINE Phys. Rev B, B11:4763, 1975.
- [59] POLLAK, R.A.; HOLTZBERG, F.; FREEOUF, J.L.; EASTMAN, D.E. Phys. Rev. Lett., 33:820, 1974.
- [60] CHAZALVIEL, J.N.; CAMPAGNA, M.; WERTHEIM, G.K.; SCHMIDT, P. Solid State Comm., 19:725, 1976.
- [61] BUCHER, E.; ANDRES, K.; DI SALVO, F.J., MAITA, J.P. GOSSARD, A.C., COOPER, A.S.; HULL, C.W. Phys. Rev., B11:500, 1975.

- [62] HOLTZBERG, F.; PENNEY, T.; JOURNIER, R. J. Physique, **40**:C5-314, 1979.
- [63] OTT, H.R.; RUDIGIER, H.; FISK, Z.; SMITH, J.L. Phys. Rev. Lett., **50**:1595, 1983.
- [64] STEWART, G.R.; FISK, Z.; WILLIS, J.D., SMITH, J.L. Phys. Rev. Lett., **52**:679, 1984.
- [65] STEWART, G.R.; FISK, Z.; SMITH, J.L., WILLIS, J.D.; WIRE, M.S. Phys. Rev. B, **30**:1249, 1984.
- [66] OTT, H.R.; RUDIGIER, J.; DELSING, P.; FISK, Z. Phys. Rev. Lett., **52**:1551, 1984.
- [67] FISK, Z., STEWART, G.R.; WILLIS, J.D., OTT, H.R.; HULLIGER, F. Phys. Rev. B, 1984.
- [68] ANDRES, K.; GRAEBNER, J.E.; OTT, H.R. Phys. Rev. Lett., **un35**:1979, 1975.
- [69] STEWART, G.R.; FISK, Z.; WIRE, M.S. Phys. Rev. B, **30**:482, 1984.
- [70] STEWART, G.R. Rev. Mod. Phys., **755**: 1984.
- [71] COQBLIN, B. & BLANDIN, A. Adv. in Phys., **17**:281, 1968.
- [72] RAMIREZ, R. & FALICOV, L.M. B3, **B3**:2425, 1971.
- [73] ALASCIO, B.; LOPEZ, A.; OLMEDO, C.F.E. J. Phys. F, J. Phys. F, **3**:324, 1973.
- [74] JOHANSON, B. Phil. Mag., **30**:469, 1974.
- [75] ANDERSON, P.W. Phys. Rev., **124**:41, 1961.
- [76] ROBINSON, J.M. Phys. Rep., **51**:3, 1979.
- [77] PLISCKE, M. Phys. Rev. Lett., **28**:361, 1972.
- [78] GOSCH, D.K. Solid State Comm., **1377**:1976.
- [79] AVIGNON, M. & GHATAK, S.K. Sol. State Comm., **17**:1521, 1975.

- [80] GONÇALVES DA SILVA, C.E.T. & FALICOV, L.M. Solid State Comm., 17:1521, 1975.
- [81] FRIEDEL, J. Nuovo Cimento, 52:287, 1975.
- [82] BARABANOV, A.F.; KIKOIN, K.A.; MAKSIMOV, L.A. Solid State Comm., 16:1243, 1975.
- [83] BAECK, E.; CZYCHOLL, G. Solid State Comm., 43:89, 1982.
- [84] MORS, P.M. & IGLESIAS, J.R. Solid State Comm., 55:20, 1985.
- [85] UEDA, K. Sol. St. Comm., 41:375, 1982.
- [86] AVELINE, I. & IGLESIAS, J.R. J. Low Temp. Phys., 35:433, 1979.
- [87] ROSA SIMÕES, A.S. da & IGLESIAS, J.R. Jour. Magn. Magn. Mat., 31:471, 1983.
- [88] ROSA SIMÕES, A.S. da; IGLESIAS, J.R.; ANDA, E.V. Phys. Rev., B29:3085, 1984.
- [89] JULLIEN, R.; FIELDS, J.; DONIACH, S. Phys. Rev. Lett., 38:1500, 1977 e Phys. Rev., B16:4889, 1978.
- [90] DONIACH, S. Physica, 91B:231, 1977.
- [91] BÉNOIT, A.; FLOUQUET, J.; RIBAUT, M. J. Physique, 40:C5-328, 1979.
- [92] LACROIX, C. & CYROT, M. Phys. Rev., B1:1552, 1975.
- [93] LACROIX, C. J. Appl. Phys., 53:2131, 1982.
- [94] BARBARA, B.; CYROT, M., LACROIX-LYON-CAEN, C.; ROSSIGNOT, M.F. J. Physique, 40:c5-340, 1979.
- [95] JULLIEN, R.; PFEUTY, P., BHATTACHARJEE, A.K.; COQBLIN, B. J. Appl. Phys., 50:7555, 1979 e J. de Physique, 41:C5-331, 1980.

- [96] SCHRIEFFER, J.R. & WOLFF, P.A. Phys. Rev., 149:491, 1966.
- [97] FULDE, P.; KELLER, J. ; ZWICKNAGL, G. Sol. Stat. Phys., 41:1, 1988 e FULDE, P. J. Phys. F: Met. Phys. 18:601, 1988.
- [98] JAYAPRAKASH, C.; KRISHNA-MURTHY, H.R.; WITKINS, J.W. Phys. Rev. Lett., 47:737, 1981.
- [99] COLEMAN, P. Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations, Springer, Berlin, 1985.
- [100] JONES, B. & VARMA, C.M. J. Magn. Magn. Mat., 63-64:251, 1987.
- [101] RICE, T.M. & UEDA, K. Theory of Heavy Fermions and Valence Fluctuations, Springer, Berlin, 1985.
- [102] RICE, T.M. & UEDA, K. Phys. Rev. B, 34:6420, 1986.
- [103] VARMA, C.M.; WEBER, W.; RANDALL, L.J. Phys. Rev. B, 33:1015, 1986.
- [104] FAZEKAS, P. Solid State Comm., 60:431, 1986.
- [105] BRANDOW, B.H. Phys. Rev. B, 33:215, 1986.
- [106] GUTZWILLER, M.C. Phys. Rev B, 137:A1726, 1965.
- [107] LACROIX, C. & CYROT M. Phys. Rev. B 20:1976, 1979.
- [108] READ N. & NEWNS, D.M. J. Phys. C, Solid State Physics, 16:3273, 1983.
- [109] NEWNS, D.M.; READ, N.; HEWSON, A.C. Moment Formation in Solids, Plenum, New York.
- [110] COLEMAN, P. Phys. Rev. B, 29:3035, 1984.
- [111] COLEMAN, P. J. Magn. Magn. Mat., 47- 48:323, 1985.

- [112] COLEMAN, P. J. Magn. Magn. Mat., 52:223, 1985.
- [113] KEITER, W. & KIMBAL, J.C. Phys. Rev. Lett. 25: 672, 1970.
- [114] GREWE, N. Z. Phys. B, 53:271, 1983.
- [115] KURAMOTO, Y. Phys. B, 53:37, 1983.
- [116] KURAMOTO, Y. & TACHIKI, M. Z. Phys. B 54: 293, 1984.
- [117] SIMÕES, A.S.R.; IGLESIAS, J.R.; ROJO, A.; ALASCIO, B.R. 21:1988, 1941.
- [118] BRUNET, L.G.; RIBEIRO-TEIXEIRA, R.M.; IGLESIAS, J.R. Solid State Comm., 68:477, 1988.
- [119] BRUNET, L.G.; RIBEIRO-TEIXEIRA, R.M.; IGLESIAS, J.R. Jour. de Phys., 49:C8-697, 1988.
- [120] BRUNET, L.G.; IGLESIAS, J.R.; RIBEIRO-TEIXEIRA, R.; SIMÕES, A.S.R.; GUSMÃO, M.A.; COQBLIN, B. Journ. Magn. Magn. Mat., 76-77:396, 1988.
- [121] IGLESIAS, J.R., SIMÕES, A.S.R., RIBEIRO-TEIXEIRA, R., BRUNET, L.G. Physica B, 163:692, 1990.
- [122] YOSHIMORI, A. & KASAI, H. J. Magn. Magn. Mat., 31-34:475, 1983.
- [123] ZHANG, F.C. & LEE, T.K. Phys. Rev. B, 28:33, 1983.
- [124] MATSURA, T.; MIYAKE, K.; TICHU, H.; KURODA, U. Prog. Theor. Phys., 72:402, 1984.
- [125] HUBBARD, J. Proc. R. Soc., A276:238, 1963.
- [126] HUBBARD, J. Proc. R. Soc., A281:401, 1964.
- [127] FOGGIO, M.E. J. Phys. C, 11:4171, 1978.  
 FOGGIO, M.E.; BALSERO, C.A.; FALICOV, L.M. Phys. Rev. B, B20:4560, 1979.

- [128] LANDAU, L.D. Sov. Phys. JETP, 3:920, 1956.
- [129] LEHMANN, H. Nuovo Cimento, 11:342, 1954.
- [130] MATSUBARA, T. Prog. Theor. Phys., 14:351, 1955.
- [131] ABRIKOSOV, A.A.; GORKOV, L.P.; DZIALOSHINSKI, I.E.  
Methods of Quantum Field Theory in Statistical Physics, Prentice-Hall, Inc., 1963.
- [132] AKHIEZER, A.I. & BERESTETSKI, V.B. Quantum Electrodynamics, Interscience Publishers, Nova Yorque, 1963.
- [133] ANDA, E.V. J. Phys.: Sol. St. Phys., 14:L1037, 1981.
- [134] ROBERT, M. & STEVENS, K.W.K. J. Phys. C: Sol. St. Phys., 13:L594, 1980.
- [135] ZUBAREV, D.N. Sov. Phys. Uspechi, 3:320, 1960.
- [136] MAHAN, G.D. Many Particle Physics, Plenum Press, Nova Yorque, 1986.
- [137] BRUNET, L.G.; GUSMAO, M.A.; RIBEIRO-TEIXEIRA, R.M.; IGLESIAS, J.R.,  
Physica C, x:xxx, 1991.
- [138] BOER, F.R.; KLAASSE, J.; AARTS, J.; BREDL, D.; LIEKE, W. ; RAUCHSCHWALBE, U.; STEGLICH, F.; FELTEN, R.; UMHOFER, U.; WEBER, G.  
J. Magn. Magn. Mater., 47-48:60, 1985.
- [139] FUJITA, T.;  
SATO, K.; ONUKI, Y.; KOMATSUBARA, T. J. Magn. Magn. Mater., 47-48:66, 1985.
- [140] ALLEN, J.W.; OH, S.J.; MAPLE, M.B.; TORICACHVILE, M.S. Phys. Rev. B, 28:5347, 1983.
- [141] GUNNARSON, O. & SCHÖNHAMMER, K. Phys. Rev. B, 28:4315, 1983.

- [142] GUSTAFSON, D.R.; Mc NUTT, J.D.; ROELLIG, L.O. Phys. Rev., **183**:435, 1969.
- [143] GEMPEL, R.F.; GUSTAFSON, D.R.; WILLENBERG, J.D. Phys. Rev. B, **5**:2082, 1972.
- [144] COLEMANN, P. Phys. Rev. B, **28**:5255, 1983.
- [145] FEDRO, A.J. & SINHA, S.K. Valence Instabilities, North-Holland, Amsterdam, 1982.
- [146] GREWE, N. Solid St. Commun., **50**:19, 1984.
- [147] MARTIN, R.M. & ALLEN, J.W. J. Appl Phys., **50**:7561, 1979.
- [148] MARTIN, R.M. Phys. Rev. Lett., **48**:362, 1979.
- [149] TACHIKI, M. & MAIKAWA, S. Phys. Rev. B, **29**:2497, 1984.
- [150] KORNSTÄDT, V.; LÄSSER, R.; LENGELER, B. Phys. Rev. B, **21**:1898, 1980.
- [151] ALLEN, J.W.; OH, S.J., LINDAU, I.; LAWRENCE, J.M.; JOHANSON, L.I.; HAGSTROM, S.B. Phys. Rev. Lett., **46**:1100, 1981.
- [152] BAUER, E.; PILLMAYR, N.; MÜLLER, H.; KOHLMANN, J.; WINZER, K. Jour. Magn. Magn. Mat., **90 & 91**:411, 1990.
- [153] LUTTINGER, M. Phys. Rev., **119**:1153, 1960.
- [154] CZYCHOLL, G. Physics Reports, **5**:277, 1986.